



**Universidade de Santiago de Compostela**

Facultade de Química

Departamento de Química Orgánica

Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e

Materiais Moleculares (CiQUS)

Traballo de Fin de Grao

## **SÍNTESE DUN PRECURSOR DO OCTACENO**

Saleta Fernández Castro

Xullo 2018

DIEGO PEÑA GIL, PROFESOR TITULAR DO DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
ORGÁNICA DA UNIVERSIDADE DE SANTIAGO DE COMPOSTELA

**INFORMA:** Que o traballo que presenta Dna. Saleta Fernández Castro na presente memoria, realizouse baixo a súa dirección e a da doutora Fátima García Merlo, nos laboratorios do *Centro Singular de Investigación en Química Biolóxica e Materiais Moleculares* (CIQUS) da USC. Considerando que cumpre os requisitos como Traballo Fin de Grao autoriza a súa presentación e defensa na Facultade de Química da Universidade de Santiago de Compostela.

Santiago de Compostela, 5 de Xullo de 2018

Fdo.: Diego Peña Gil

Fdo.: Fátima García Merlo

**Abreviaturas:**

$\Delta$	Calor
$\delta$	Desprazamento químico expresado en ppm
$\lambda$	Lonxitude de onda
ACN	Acetonitrilo
AcOH	Ácido acético
AcOEt	Acetato de etilo
AFM	Microscopio de forza atómica
Au	Ouro
CCF	Cromatografía de capa fina
CsF	Fluoruro de cesio
Cu	Cobre
d	Doblete
dd	Doblete de dobletes
ddd	Doble doblete de dobletes
dt	Doblete de triplete
D-A	Diels-Alder
DCM	Diclorometano
EM	Espectro de masas
Et <sub>2</sub> O	Dietil éter
h $\nu$	Luz
HMDS	Hexametildisilazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior enerxía.
HPAs	Hidrocarburos policíclicos aromáticos
IE	Impacto electrónico
$J$	Constante de acoplamento expresada en Hz
LUMO	Orbital molecular ocupado de menor enerxía
<i>m</i>	Meta
m	Multiplete

MHz	Megahertzio
MeOH	Metanol
NaCl	Cloruro sódico
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato sódico
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato sódico
<i>n</i> -BuLi	Butillitio
<i>o</i>	Orto
OFETs	Transistores orgánicos de efecto campo
OLEDs	Diodos emisores de luz
OTf	Trifluorometanosulfonato (Triflato)
<i>p</i>	Para
Py	Piridina
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
s	Singulete
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio
Sn	Estaño
STM	Microscopio de efecto túnel
t	Triplete
ta	Temperatura ambiente
td	Triplete de doblete
Tf <sub>2</sub> O	Anhidrido tríflico
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Trimetilsililo
TMSCl	Cloruro de trimetilsililo

# ÍNDICE

<b>Resumo</b>	3
<b>Introdución</b>	
1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos. (HPAs)	5
2. Acenos	7
2.1. Os acenos en dispositivos electrónicos orgánicos	9
2.2. Química de superficie	10
3. Arinos	12
3.1. Métodos de xeración de arinos	12
3.2. Arinos como intermedios para a xeración de HPAs	13
<b>Obxectivos</b>	
1. Contexto	15
2. Obxectivos	15
<b>Traballo realizado</b>	16
1. Preparación de sustancias de partida	17
1.1. Preparación do precursor de bencino	17
1.2. Preparación do endóxido <b>9</b>	17
1.3. Preparación do precursor de bisbencino	18
1.4. Preparación do triflato <b>15</b>	18
1.5. Preparación do precursor de bisnaftalino	19
2. Procedemento para a síntese do triepoxioctaceno <b>1</b>	20
<b>Parte experimental</b>	
1. Procedementos xerais	23
2. Procedementos experimentais	
2.1. Preparación do precursor de bencino	23
2.2. Preparación do endoxido <b>9</b>	24
2.3. Preparación do precursor de bencino	24

2.4. Preparación do triflato <b>15</b>	25
2.5. Preparación do precursor de bisnaftalino	26
3. Procedemento para a síntese do triepoxioctaceno <b>1</b>	28
<b>Conclusións</b>	31
<b>Anexos</b>	32

## Resumo

Os acenos son hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituídos pola fusión lineal de aneis de benceno, que presentan unha estrutura ríxida, planar e aromática estendida. Os acenos formados por poucos aneis bencénicos, como o naftaleno e o antraceno, pódense extraer do petróleo e derivados. Sen embargo, a medida que aumenta a súa lonxitude é máis complicado illalos ou sintetizalos. Os acenos de gran tamaño foron obxecto dun intenso estudo durante as últimas décadas debido as súas interesantes propiedades electrónicas e ópticas, que os converten en materiais atractivos para seu uso en electrónica molecular.

Nos últimos anos o grupo de investigación COMMO (Gutián/Pérez/Peña), foi especialmente activo neste campo e describiron, recentemente, a xeración de moléculas individuais de tetraceno sobre unha superficie de Cu(111), e de hexaceno e decaceno sobre unha superficie de Au(111) a partir de precursores de tipo epoxiaceno.

Neste traballo de fin de grao levouse a cabo a preparación dun triepoxioctaceno (precursor do octaceno), empregando reaccións de cicloadición (4+2) de arinos con derivados de furano. O obxectivo final consiste en empregar este triepoxioctaceno para a xeración de octaceno sobre superficie co fin de estudalo mediante Microscopía de Efecto Túnel (STM).

## Resumen

Los acenos son hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constituidos por la fusión lineal de anillos de benceno, que presentan una estructura rígida, planar y aromática extendida. Los acenos formados por pocos anillos bencénicos, como el naftaleno y el antraceno se pueden extraer del petróleo y derivados. Sin embargo, a medida que aumenta su longitud es más complicado sintetizarlos. Los acenos de gran tamaño han sido objeto de un intenso estudio durante las últimas décadas debido a sus interesantes propiedades electrónicas y ópticas, que los convierten en materiales muy atractivos para su uso en electrónica molecular.

En los últimos años el grupo de investigación COMMO (Gutián/Pérez/Peña), ha sido especialmente activo en este campo y describieron, recientemente, la generación de moléculas individuales de tetraceno sobre una superficie de Cu (111), hexaceno y decaceno sobre una superficie de Au (111) a partir de precursores de epoxiaceno.

En este trabajo de fin de grado se llevó a cabo la preparación de un triepoxiaceno (precursor de octaceno), empleando reacciones de cicloadición (4+2) de arinos y derivados de furano.

El objetivo final consiste en emplear este triepoxiaceno para la generación de octaceno sobre superficie con el fin de estudiarlo mediante Microscopía de Efecto Túnel (STM)

### **Abstract**

The accents are polycyclic aromatic hydrocarbons (HPAs) constituted by the linear fusion of benzene rings, which have a rigid, planar and extended aromatic structure. The accents formed by few benzene rings, such as naphthalene and anthracene can be extracted from petroleum and derivatives. However, as its length increases it is more complicated to synthesize them. The large accents have been the object of an intense study during the last decades due to their interesting electronic and optical properties, which make them very attractive materials for use in molecular electronics.

In recent years, the research group COMMO (Gutián / Pérez / Peña) has been especially active in this field and recently described the generation of individual tetracene molecules on a surface of Cu (111), hexacene and decacene on a surface of Au (111) from epoxyacene precursors.

In this end-of-degree project, the preparation of a triepoxyacene (precursor of octacene) was carried out, using cycloaddition reactions ( $4 + 2$ ) of arins and furan derivatives. The final objective is to use this triepoxyacene for the generation of octacene on surface in order to study it by Tunnel Effect Microscopy (STM)

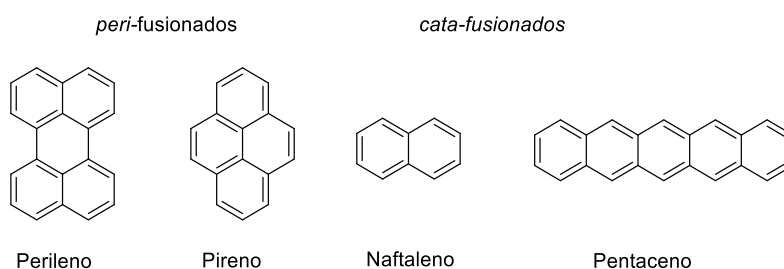


## Introdución

### 1. Hidrocarburos policíclicos aromáticos.

Os hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) constitúen unha ampla familia de moléculas que se caracterizan por estar formados a partir da fusión de polo menos dous aneis bencénicos.<sup>1</sup> Estes HPAs atópanse presentes en todo o planeta e a súa principal fonte na natureza son o petróleo, o carbón e os seus derivados. Ademais a súa procedencia tamén pode ser debida a erupcións volcánicas e incendios. Á súa vez, e por consecuencia do uso de combustibles fósiles, pódese considerar que en gran medida teñen un orixe antropoxénico.<sup>2</sup>

Debido á gran diversidade estrutural que presentan os HPAs definíronse unha serie de criterios para poder clasificalos.<sup>3</sup> Unha destas clasificacións basease na disposición dos átomos de carbono no núcleo aromático e a xeometría da súa periferia. Desta maneira diferénciase entre os compostos *cata*- ou *peri*-fusionados. Os *peri*-fusionados son aqueles nos que se presenta algún átomo de carbono no interior da estrutura ademais do seu perímetro, como por exemplo o perileno ou o pireno (Figura 1). Nos *cata*-fusionados todos os carbonos que compoñen a molécula atópanse no perímetro do poliareno. É o caso, por exemplo, do naftaleno e o pentaceno (Figura 1).



**Figura 1:** Exemplo de poliarénos *peri* e *cata*-fusionados

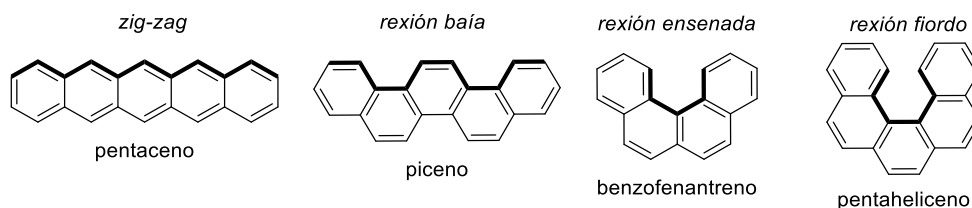
Por outra banda, tense en conta a xeometría dos poliarénos, nos que se distinguen dúas periferias distintas. Cando os aneis aromáticos están dispostos de maneira lineal, fálase de periferia tipo *zig-zag*. Polo contrario, cando 3 aneis bencénicos están fusionados de forma angular xerando zonas cóncavas, dise que teñen unha periferia de tipo *baía*. Cando se atopan varias rexións *baía* sucesivas a periferia denomínase *armchair*. Sen embargo, se a zona cóncava

<sup>1</sup> Clar, E. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Vol. I/II, Academic Press, London, **1964**.

<sup>2</sup> Grimmer, G. *Environmental Carcinogens: Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, CRC Press, Boca Raton, Fl., **1983**.

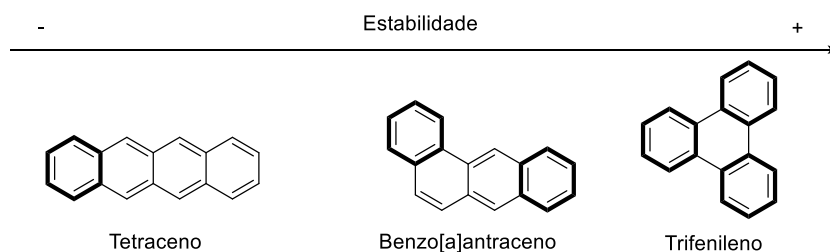
<sup>3</sup> Moss, G. P. *Pure & Appl. Chem.* **1998**, *70*, 143

está formada pola fusión angular de 4 aneis denomínase *rexión ensinada*, e cando está formada pola fusión de 5 aneis *fiordo*. (Figura 2)



**Figura 2:** Exemplos de xeometrías en poliaenos

Esta clasificación facilítanos a ordenación dos HPAs en función da súa estabilidade, debido a que as súas propiedades e estabilidade están moi relacionadas coa súa estrutura e xeometría (Figura 3).



**Figura 3:** Estabilidade en función do número de sextetos de Clar.

A relación entre a estabilidade e a estrutura dos HPAs (Figura 3) pódese explicar pola regra dos sextetos de Clar (1964).<sup>4</sup> Nesta regra establécese unha relación directa entre a estabilidade dos HPAs e o número de aneis aromáticos, (sextetos de Clar) que compoñen a molécula. Considéranse sextetos de Clar aos 6 electróns  $\pi$  conxugados deslocalizados nun só anel bencénico. Da cordo coa regra de Clar, a estrutura resoante representativa para un HPA, será aquela na que haxa un maior número de sextetos posible. Esta regra tamén permite comparar a estabilidade relativa entre HPAs isométricos, como se mostra na figura 3.

Os HPAs, estruturalmente son considerados como fragmentos de grafeno<sup>5,6</sup> (Figura 4), o que motiva que teñan interese no campo dos novos materiais. Algunhas familias de HPAs, como os acenos, presentan unhas propiedades únicas que fan que sexan moi interesantes na fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos, como diodos emisores de luz (OLEDs), transistores orgánicos de efecto de campo (OFETs) ou en células fotovoltaicas.

<sup>4</sup> Clar, E. *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, **1972**.

<sup>5</sup> Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7640

<sup>6</sup> a) Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. *A. Science*, **2004**, *306*, 666; b) Geim, A. K.; Novoselov, K. S. *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 183.

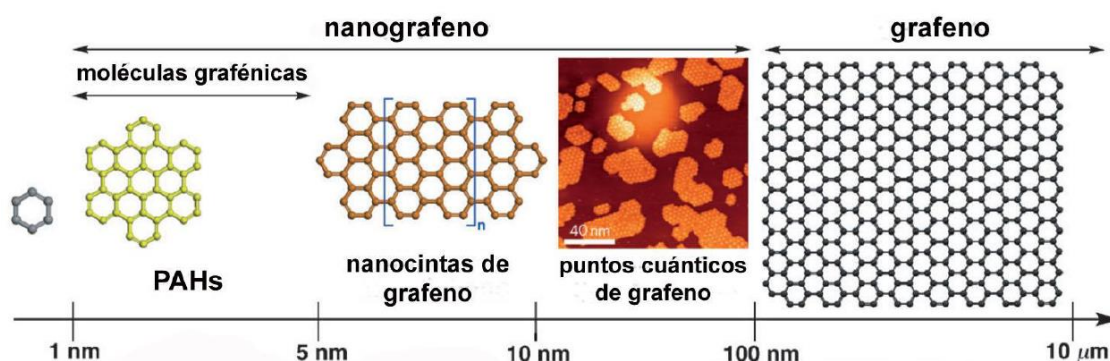


Figura 4: Denominación dos derivados de grafeno en función do tamaño.

## 2. Acenos

Os acenos son un tipo de HPAs formados pola unión de aneis de benceno *cata*-fusionados e cunha periferia en *zig-zag*. Os acenos non substituídos son moléculas planas e ríxidas. Os acenos formados por poucos aneis bencénicos, como o naftaleno e o antraceno, pódense extraer do petróleo e derivados. Sen embargo outros acenos maiores tense que sintetizar, e a medida que son máis largos a síntese é máis complicada. É posible obter o tetraceno e o pentaceno mediante sínteses en varios pasos, pero a partires do pentaceno estes compostos resultan inestables en condicións ambientais xa que reaccionan co osíxeno (Figura 5).

Debido a súa inestabilidade, acenos como o octaceno e o nonaceno,<sup>7</sup> soamente foron detectados ao xerarse en matrices poliméricas a temperatura crioxénica.<sup>8</sup> Recentemente, houbo importantes avances neste campo. Por exemplo, o noso grupo de investigación describiu a xeración de tetraceno,<sup>9</sup> hexaceno<sup>10</sup> e decaceno<sup>11</sup> mediante química asistida por superficies metálicas. Durante a escritura deste proxecto, o aceno máis longo descrito ata o de agora, o undecaceno, xerouse mediante química de superficie e en matriz polimérica, independentemente por dous grupos de investigación distintos.<sup>12</sup>

<sup>7</sup> Zuzak, R.; Dorel, R.; Krawiec, M.; Such, B.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Echavarren, A.M.; and Godlewski, S.; *ACS Nano* **2017**, *11*, 9321

<sup>8</sup> Tönshoff, C.; Bettinger, H. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4125.

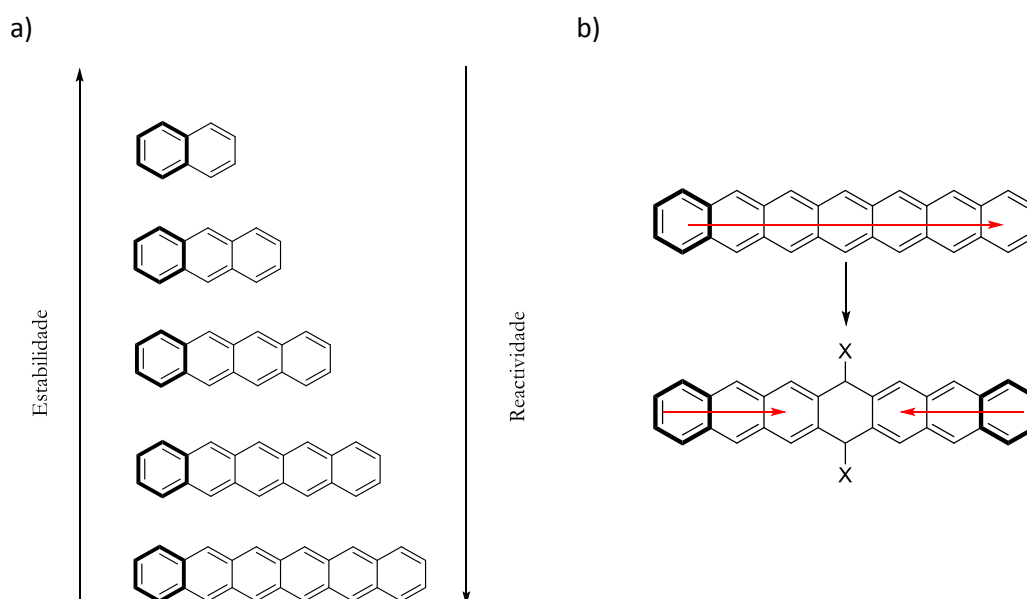
<sup>9</sup> Krüger, J.; Pavlíček, N.; Alonso, J.M.; Pérez, D.; Guitián, E.; Lehmann, T.; Cuniberti, G.; Gourdon, A.; Meyer, G.; Gross, L.; Moresco, F.; Peña, D. *ACS Nano* **2016**, *10*, 453

<sup>10</sup> Krüger, J.; Eisenhut, F.; Alonso, J.M.; Lehmann, T.; Guitián, E.; Pérez, D.; Skidin, D.; Gamaleja, F.; Ryndyk, D. A.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F.; Cuniberti, G.; *Chem. Commun.*, **2017**, *53*, 1583

<sup>11</sup> Krüger, J.; García, F.; Eisenhut, F.; Skidin, D.; Alonso, J.M.; Guitián, E.; Pérez, D.; Cuniberti, G.; Moresco, F.; Peña, D.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 11945

<sup>12</sup> a) Zuzak, R.; Dorel, R.; Kolmer, M.; Szymonski, M.; Godlewski, S.; Echavarren, A.M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI: 10.1002/anie.201802040b) Shen, B.; Tatchen, J.; Sanchez, E.; Bettinger, H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* DOI: 10.1002/anie.201802197.

A natureza inestable dos acenos máis grandes explícase mediante as regras de Clar,<sup>4</sup> xa que calquera aceno presenta un só sexteto aromático, independentemente do número de aneis fusionados que conteña. Dado que só teñen un sexteto aromático estabilizador que se estende ao longo do sistema conxugado, obsérvase un incremento da reactividade química a medida que se aumenta o número de aneis fusionados (Figura 5a). En consecuencia, a diferenza de enerxía entre os orbitais HOMO e LUMO diminúe rapidamente e a reactividade increméntase nos aneis centrais, que tenden a romper a conxugación para formar acenos máis pequenos por separado, tendo así cada un deles o seu sexteto aromático<sup>13</sup> (Figura 5b).

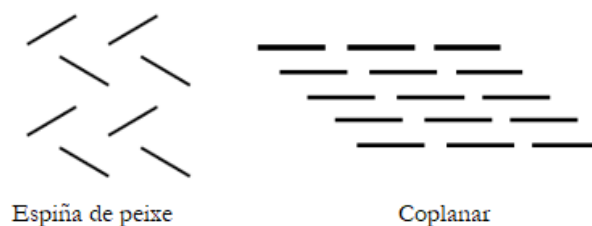


**Figura 5:** a) Reactividade e estabilidade na serie dos  $n$ -acenos. b) Reacción de formación de 2 sextetos de Clar a partir dun aceno longo.

En estado sólido, os acenos tenden a adoptar dous tipos de empaquetamento: 1) espiña de peixe, onde se producen interaccións borde-cara, ou 2) disposición coplanar, na cal hai un apilamento ao longo dos eixos longo e curto das moléculas (Figura 6).<sup>14</sup> Estas disposicións favorecen o acoplamento electrónico entre as nubes de electróns  $\pi$  das moléculas aromáticas o que permite que teña lugar un transporte eficiente de carga ao longo das moléculas.

<sup>13</sup> a) Suresh, C. H.; Gadre, S. R. *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 2505. b) Portella, G.; Poater, J.; Bofill, J. M.; Alemany, P.; Solà, M. *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2509.

<sup>14</sup> Anthony, J. E. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5028.

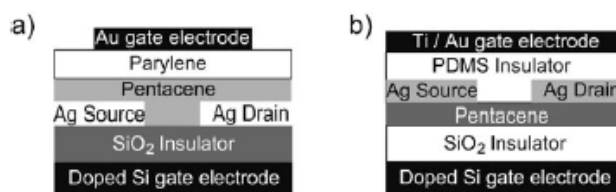


**Figura 6:** Representación das disposición de acenos en estado sólido

### 2.1. Os acenos en dispositivos electrónicos orgánicos

Tendo en conta a pequena diferenza de enerxía entre os orbitais HOMO e LUMO, compréndese o por que de que haxa un interese en aumento para sintetizar e illar acenos de gran tamaño para poder empregalos como semicondutores orgánicos. Fronte aos semicondutores inorgánicos, os cales son empregados na actualidade, os orgánicos pódense manipular máis facilmente. Ademais os acenos poderían empregarse en substitución de cristais líquidos nos píxeles emisivos empregados nas pantallas planas, de xeito que se consume menos enerxía, proporcionan ángulos de visión máis amplos e permiten a fabricación de pantallas máis delgadas e flexibles.<sup>15</sup>

O pentaceno está a ser empregado xa en dous tipos de dispositivos electrónicos orgánicos: os díodos emisores de luz, OLED, e os transistores orgánicos de efecto de campo, OFET, (Figura 7).<sup>15</sup> O pentaceno tamén é empregado de forma experimental en células fotovoltaicas e células solares orgánicas.<sup>13</sup>



**Figura 7:** Transistores de pentaceno usando como illantes: a) parileno e b) polidimetilsiloxano(PDMS)

Os OLEDs presentan unha película feita de material orgánico que vai colocada entre dous electrodos e que ten capacidade de emitir luz en resposta a unha corrente eléctrica. Isto é debido a que ocorre unha recombinación de ocos e electróns. O rendemento deste tipo de dispositivos está directamente relacionado coa mobilidade do operador de carga. No caso dos acenos, presentan unha eficiencia cuántica relativamente alta e en consecuencia son compostos moi útiles para a fabricación de OLEDs. Nestes OLEDs formados por acenos,

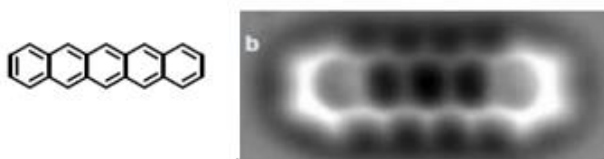
<sup>15</sup> John E. Anthony, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 452.

é o núcleo do aceno o que se comporta como cromóforo e vai a ser o responsable da emisión. Sen embargo este tipo de compostos presenta unha emisión non desexada, causada pola formación de agregados en estado sólido ou nos dispositivos, a cal ten unha eficiencia reducida. Esta limitación pode ser superada se aos aneis centrais do aceno se lle unen grupos voluminosos. Veuse que os derivados funcionalizados de tetraceno e pentaceno son emisores vermello<sup>16,17</sup> mentres que os derivados de antraceno xeran OLEDs azuis.<sup>18</sup>

Os OFETs son dispositivos nos que se emprega como semiconductor activo un polímero ou monómero orgánico. A fabricación destes dispositivos con compostos orgánicos apórtalles flexibilidade mecánica con respecto aos que son fabricados empregando materiais inorgánicos como Si, Ge, GaAs, ademais de baixos costes e facilidade de produción.

## 2.2. Química de superficie.

Nos últimos anos, o desenvolvemento do microscopio de efecto túnel (STM) e o microscopio de forza atómica (AFM), permitiron a visualización de moléculas cunha elevada resolución. Deste xeito, pódese identificar e caracterizar moléculas depositadas sobre diferentes superficies e levar a cabo reaccións nas condicións de traballo destes microscopios. As condicións de ultraaltobaleiro que se empregan nestes microscopios permitiron a visualización e xeración de moléculas altamente reactivas das que, mediante química en disolución non foi posible o seu illamento e/ou detección.<sup>19</sup> No ano 2009, investigadores de IBM empregaron por primeira vez puntas metálicas de AFM funcionalizadas con CO, obtendo así imaxes de alta resolución da molécula de pentaceno sobre unha superficie formada por unha bicapa de cloruro sódico sobre cobre, a unha temperatura de 5 K en condicións de ultraaltobaleiro (Figura 8).<sup>20</sup>



**Figura 8:** Imaxe de AFM da molécula do pentaceno (adaptada da referencia 21).

<sup>16</sup> Wolak, M. A.; Jang, B.-B.; Palilis, L. C.; Kafafi, Z. H. J. *Phys. Chem. B* **2004**, 108, 5492.

<sup>17</sup> Zhang, Z. L.; Jiang, X. Y.; Zhu, W. Q.; Zheng, X. Y.; Wu, Y. Z.; Xu, S. H. *Synth. Met.* **2003**, 137, 1141.

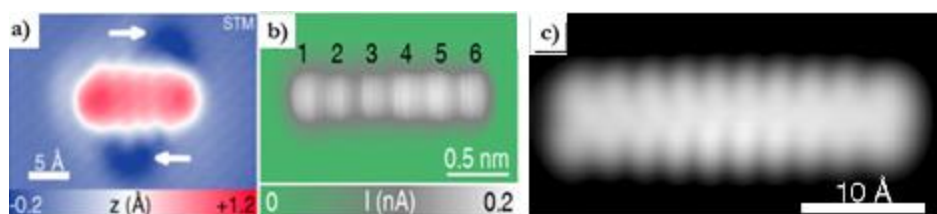
<sup>18</sup> Odom, S. A.; Parkin, S. R.; Anthony, J. E. *Org. Lett.* **2003**, 5, 4245.

<sup>19</sup> Gross, L.; Schuler, B.; Pavlíček, N.; Fatayer, S.; Majzik, Z.; Moll, N.; Peña, D.; Meyer, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57, 3888

<sup>20</sup> a) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G.; *Science* **2009**, 325, 1110 b) Gross, L.; Mohn, F.; Moll, N.; Liljeroth, P.; Meyer, G.; *Science*, **2009**, 325, 1110.

Debido a elevada resolución que se consegue coa funcionalización das puntas do AFM/STM, puidéronse obter imaxes dunha gran variedade de HPAs, incluso rexistrar diferencias na densidade de carga ou a lonxitude dos enlaces C-C, o que permitiu correlacionalo co seu orde de enlace.<sup>19</sup>

Unha vantaxe adicional do emprego do STM é a posibilidade de inducir reaccións químicas ben mediante pulsos de voltaxes ou quentando o sustrato metálico.<sup>9</sup> Recentemente, esta técnica permitiu a desosixenación de epoxiacenos xerando os correspondentes acenos en diferentes superficies, en condicións de ultraaltobaleiro e 10 K. Así puidéronse obter acenos como o tetraceno<sup>9</sup> en superficie de cobre e hexaceno en superficie de ouro.<sup>10</sup> Posteriormente, esta metodoloxía aplicouse para a obtención de acenos de gran tamaño e deu lugar á xeración por primeira vez do decaceno, en superficie de ouro<sup>11</sup> (Figura 9)

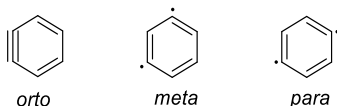


**Figura 9:** Imaxes de STM. a) Imaxe de STM do tetraceno a corrente constante ( $V = 100$  mV,  $I = 2$  pA) b) Hexaceno mediante STM con punta funcionalizada con CO a unha altura constante e  $V = -5$  mV c) imaxe do decaceno mediante STM a corrente constante ( $I = 60$  pA) e  $V = -0.4$  V (adaptadas das referencias 21, 22 e 23)

### 3. Arinos

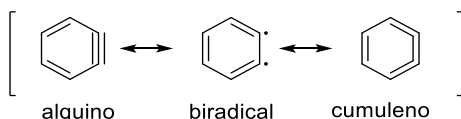
Os arinos<sup>21</sup> son intermedios de reacción neutros que se xeran pola perda formal de dous substituíntes por medio de ruptura homolítica dos seus enlaces, manténdose dous electróns distribuídos en dous orbitais.

A maioría de arinos descritos teñen orbitais reactivos en posición *orto*, pero tamén téñense descrito arinos con orbitais reactivos en posicións *meta* e *para* (Figura 10).



**Figura 10:** Arinos con orbitais reactivos en posición *orto*, *meta* e *para*.

Os arinos presentan unha alta reactividade e un tempo de vida moi corto debido a que o triplo enlace formal ten unha tensión moi elevada. Realizáronse estudos sobre a estrutura do *o*-bencino para o cal se propuxo que a estrutura resoante maioritaria será aquela na que o triplo enlace posúe certo carácter birradical e cumulénico<sup>22</sup> (Figura 11). Recentemente foi posible a xeración sobre superficie e visualización mediante Microscopía de Efecto Túnel (STM) dun intermedio de tipo arino.<sup>23</sup> Mediante estudos de ordes de enlace, se amosa que para esta molécula nas condicións de medida, a estrutura resoante maioritaria é a de tipo cumulénico.



**Figura 11:** Estruturas resoantes do *o*-bencino.

#### 3.1. Métodos de xeración de arinos

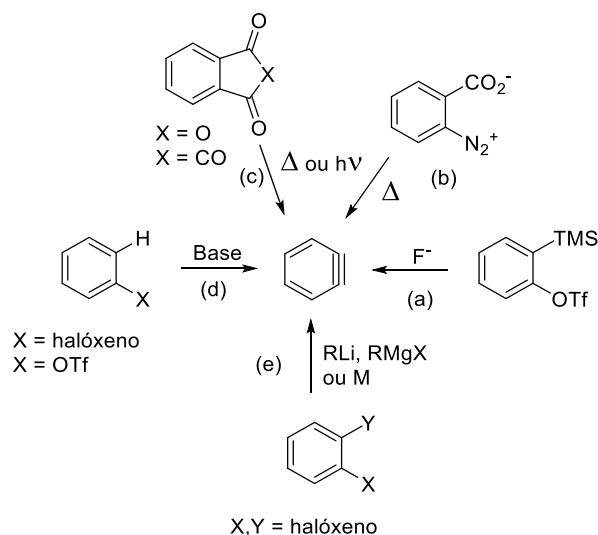
Dado que os arinos son compostos altamente reactivos xéranse *in situ* para o seu uso. Para iso existen diversos métodos nos que se empregan diferentes tipos de precursores e condición de reaccións moi variadas como se recolle no Esquema 1.

<sup>21</sup> Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Academic Press, New York, **1967**

<sup>22</sup> Jiao, H.; Schleyer, P. R.; Warmuth, R.; Houk, K. N.; Benoit, B. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2761.

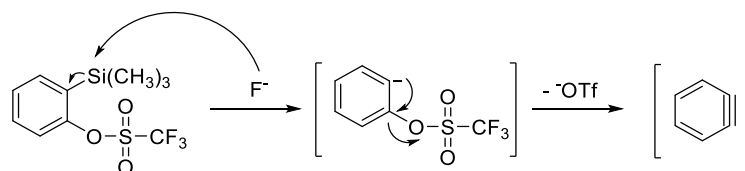
<sup>23</sup> Pavliček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L.; *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 623.





**Esquema 1:** Métodos representativos de xeración de arinos.

O método que se indica como (a), no Esquema 1, é o método máis eficaz para a xeración de arinos *in situ*. Este método foi descrito por Kobayashi<sup>24</sup> no que se empregan unhas condicións de reacción suaves e compatibles con moitos grupos funcionais. A velocidade e eficacia deste método vai depender de factores como temperatura, estrutura do precursor de arino, fonte de fluoruro ou disolvente empregado. Para este método de xeración de arinos propúxose o mecanismo representado no Esquema 2, no que o ataque do ión fluoruro, sobre o silicio dá lugar á formación dun aniión sobre o carbono  $sp^2$  do anel aromático que provoca a saída do triflato contiguo e formándose así o arino.



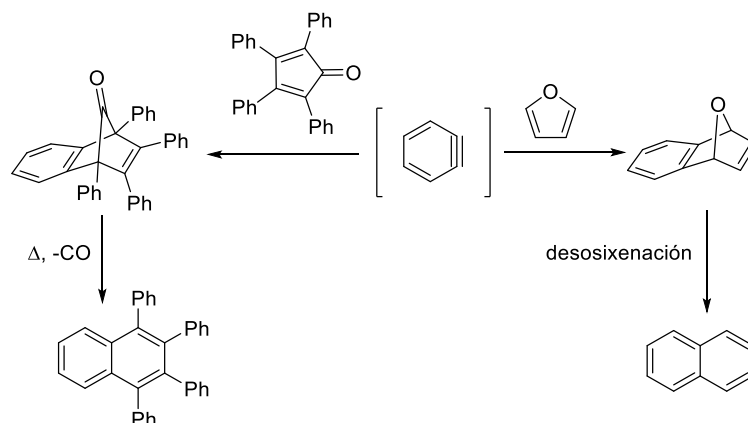
**Esquema 2:** Mecanismo de xeración de arinos por descomposición inducida por ión fluoruro

### 3.2. Arinos como intermedios para a xeración de HPAs

Os arinos son extremadamente reactivos, comportándose como especies con marcado carácter electrófilo e dienófilo. A reactividade destas especies está basicamente dominada polas adicións nucleófilas ao triplo enlace, así como pola súa participación en reaccións de cicloadición, particularmente en reaccións de Diels-Alder. Pola outra banda, achouse recentemente interesantes aplicacións sintéticas das cicloadicións (2+2) e as adicións 1,3-

<sup>24</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211.

dipolares. A cicloadición (4+2) é, probablemente, a reacción máis importante na química de arinos (figura 12).



**Figura 12:** Exemplos de cicloadición (4+2).

A cicloadición entre arinos e dienonas cíclicas é particularmente favorable, especialmente no caso de ciclos de 5 membros como furano ou dienonas. Recentemente HPAs moi complexos foron sintetizados grazas á química de arinos.<sup>25</sup>

<sup>25</sup> Schuler, B.; Collazos, S.; Gross, L.; Meyer, G.; Pérez, D.; Guitián, E.; Peña, D.; *Angew Chem Int* **2014**, *53*, 9004.

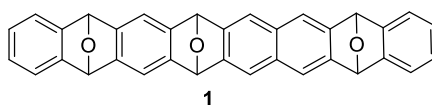
## Obxectivos

### 1. Contexto.

Nos últimos anos o grupo de investigación COMMO (Guitián/Pérez/Peña), foi especialmente activo no campo da química sobre superficie, unha disciplina novidosa relacionada coa nanotecnoloxía, resultado da colaboración entre químicos e físicos. Recentemente, o grupo describiu a xeración de moléculas individuais de tetraceno sobre una superficie de Cu(111), e de hexaceno e de decaceno sobre unha superficie de Au(111). Empregando microscopía de efecto túnel (STM) e de forza atómica (AFM) con puntas funcionalizadas foi posible estudar os procesos con resolucións submoleculares .

### 2. Obxectivos.

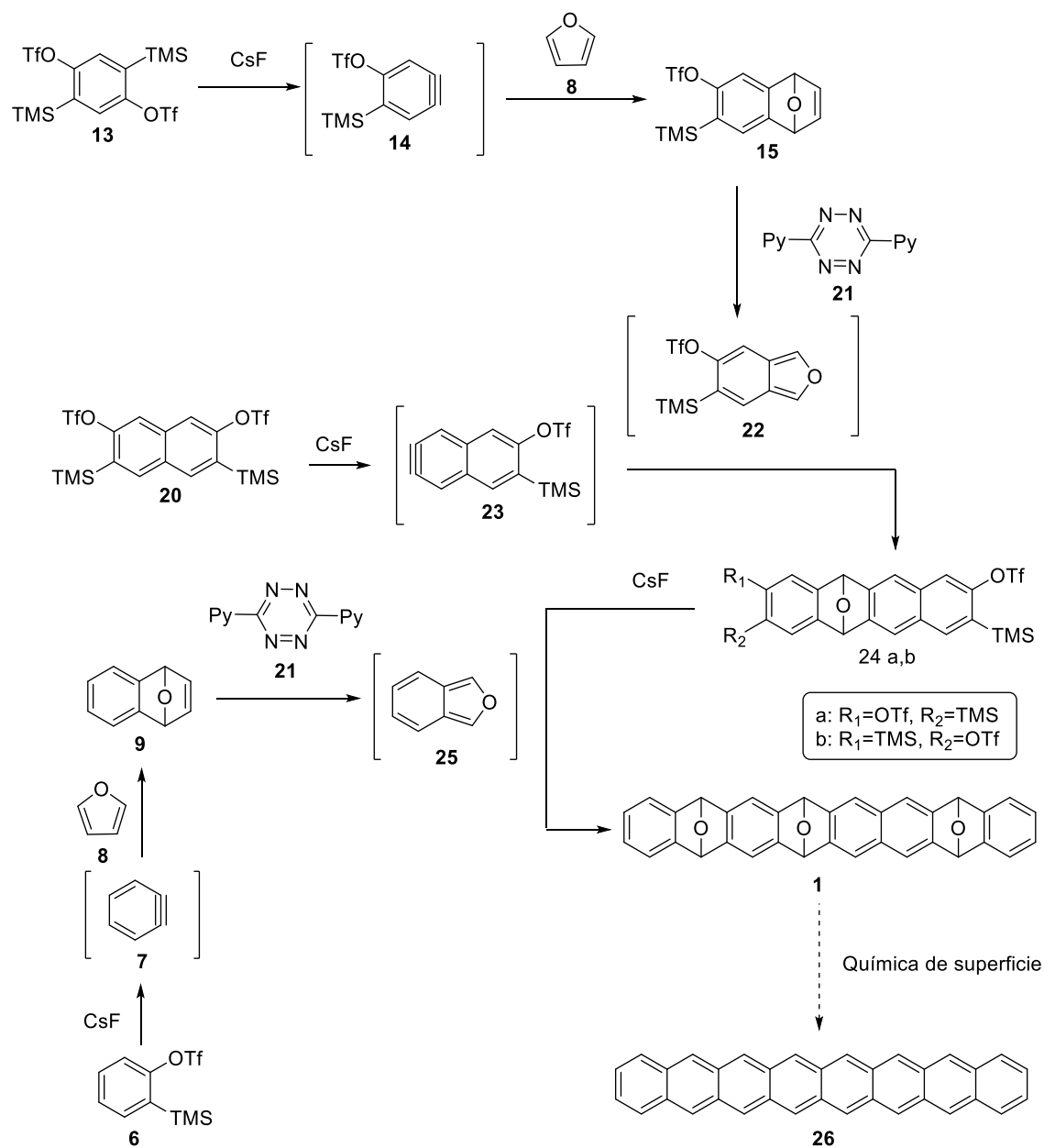
O obxectivo deste traballo de fin de grao é a preparación do triepoxioctaceno **1**, como molécula precursora do octaceno, empregando metodoloxías sintéticas desenvolvidas no grupo de investigación como son as reaccións de cicloadición de arinos, en concreto cicloadicións (4+2).



O composto **1** usarase posteriormente polos colaboradores en TU Dresden, especialistas en STM, para a súa redución en superficie e obter así octaceno, o que permitirá estudar as súas propiedades electrónicas en comparación cos outros acenos xa estudados.

## Traballo realizado

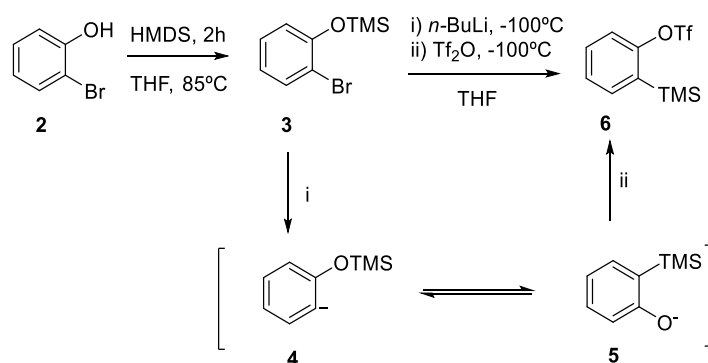
O traballo consta de dúas partes, unha primeira onde se prepararon as sustancias de partida (**6**, **9**, **13**, **15** e **20**) necesarias para a realización da síntese e unha segunda parte onde se segue o esquema 3 para a preparación do triepoxioctaceno **1**.



**Esquema 3:** Procedemento de síntese do triepoxioctaceno **1**, precursor do octaceno **26**

## 1. Preparación de sustancias de partida

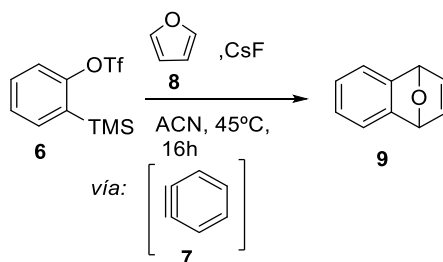
### 1.1. Preparación do triflato **6**, precursor de bencino.



Esquema 4

Para a preparación do precursor de bencino **6**, partiuse do *orto*-bromofenol (**2**) comercial ao que se lle engadiu HMDS para protexer o grupo hidroxilo, formándose o sililéter **3**. Este composto **3** fíxose reaccionar con *n*-BuLi para levar a cabo o intercambio halóxeno-metal formándose o intermedio **4** que está en equilibrio co fenóxido **5**, de maneira que migra o grupo TMS dende o osíxeno ao carbanión en *orto*. A continuación, levouse a cabo a esterificación con Tf<sub>2</sub>O do fenóxido **6** obténdose o triflato **6** como un líquido incoloro<sup>26</sup> cun 77% de rendemento.

### 1.2. Preparación do endóxido **9**



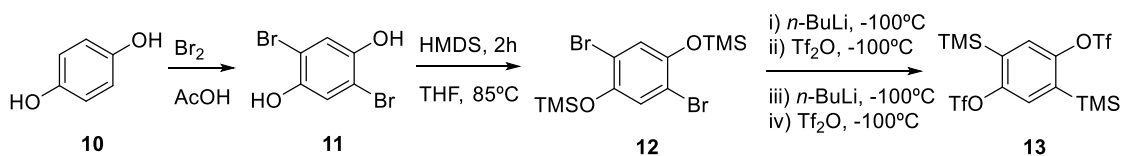
Esquema 5

Para obter o composto **9**,<sup>27</sup> xerouse *in situ* o bencino **7** mediante a adición de CsF sobre o precursor **6**, en presenza de furano. Desta forma ten lugar unha cicloadición (4+2), reacción de Diels-Alder, entre o arino e furano, illándose **9** cun 87% de rendemento.

<sup>26</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.* **1983**, 1211

<sup>27</sup> Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 11674.

## 1.3. Preparación do precursor de bisbencino

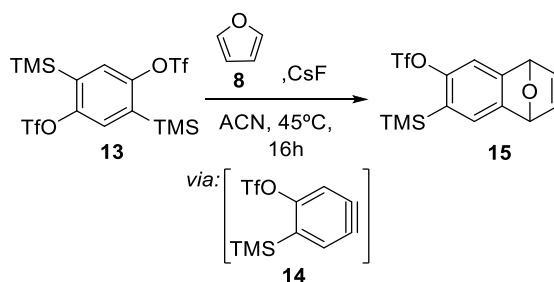


Esquema 6

Para a preparación do bistriflato **13** (precursor do sintón bisbencino) partiuse dunha disolución da hidroquinona (**10**) comercial á cal se lle engadiu gota a gota unha disolución de bromo en ácido acético a 0°C para levar a cabo a dibromación selectiva.<sup>28</sup> A protección dos grupos hidroxilo presentes no 2,5-dibromobenceno-1,4-diol (**11**) levouse a cabo mediante reacción con hexametildisilazano (HMDS), formando o bisililéter **12**. Logo o composto **12** fíxose reaccionar con *n*-BuLi a -100°C, e de seguido levouse a cabo a triflación con anhídrido trifílico (Tf<sub>2</sub>O). Este proceso levouse a cabo por duplicado para que reaccionen ambos lados da molécula e formar o bistriflato **13**,<sup>29</sup> que se illou cun 47% de rendemento.

1.4. Preparación do triflato **15**

Para a obtención do triflato **15** seguiu-se o esquema<sup>7,30</sup>



Esquema 7

A adición dun só equivalente de CsF ao precursor de bisbencino **13**, permitiu a xeración selectiva do monoarino **14** que, mediante unha reacción de cicloadición (4+2) cunha molécula de furano, deu lugar ao triflato **15**, cun 68% de rendemento.

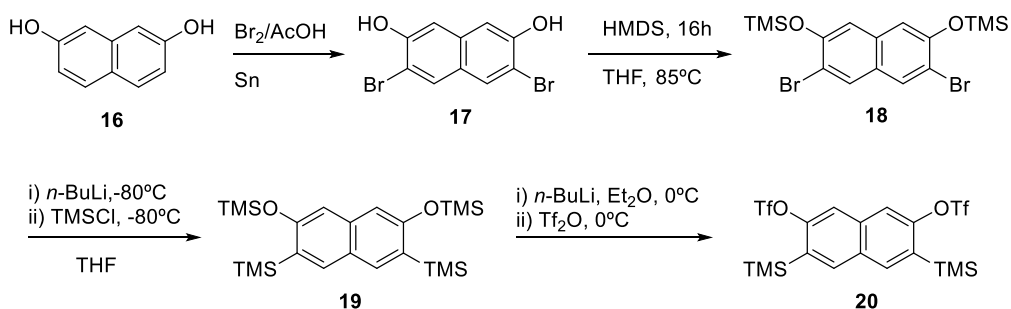
<sup>28</sup> Britze, A.; Jacob, J.; Choudhary, V.; Moellmann, V.; Grundmeier, G.; Luftmann, H.; Kuckling, D.; *Polymer*, **2010**, 10, 5294.

<sup>29</sup> Pavlíček, N.; Schuler, B.; Collazos, S.; Moll, N.; Pérez, D.; Guitián, E.; Meyer, G.; Peña, D.; Gross, L.; *Nature Chemistry*, **2015**, 7, 623.

<sup>30</sup> Krüger, J.; Eisenhut, F.; Alonso, J. M.; Lehmann, T.; Guitián, E.; Pérez, D.; Skidin, D.; Gamaleja, F.; Ryndyk, D. A.; Joachim, C.; Peña, D.; Moresco, F.; Cuniberti, G.; *Chem. Commun.* **2017**, 53, 1583.

## 1.5. Preparación do precursor de bisnaftalino.

Para a síntese do precursor de bisnaftalino **20**<sup>31</sup> seguiu-se o seguinte esquema:



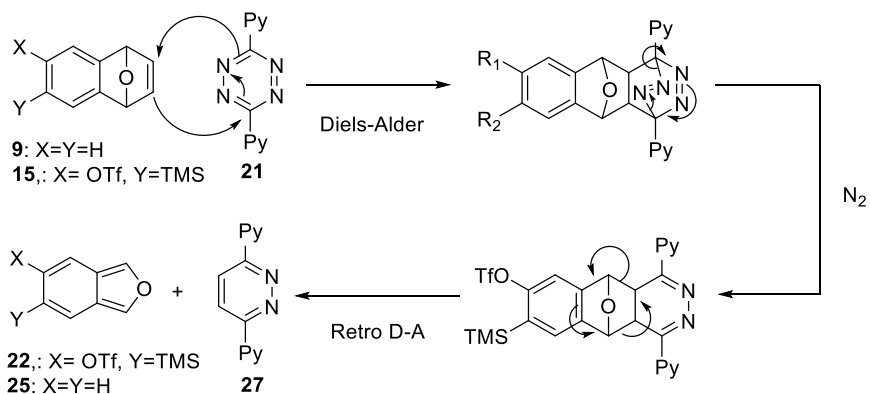
Esquema 8

Neste caso partiuse do naftaleno-2,7-diol (**16**) que se bromou cunha disolución de bromo en ácido acético en presenza de estaño para dar lugar ó composto **17**. A continuación os grupos hidroxilo do composto **17** foron protexidos mediante a formación dos correspondentes sililéteres empregando HMDS dando lugar ao bisililéter **18**, o cal se tratou con  $n\text{-BuLi}$  e cloruro de trimetilsililo (TMSCl) para obter o composto **19**. Por último, ao composto **19** engadiuselle  $n\text{-BuLi}$ , para xerar o bisfenóxido e  $\text{Tf}_2\text{O}$  para a formación do bistriflato **20**, que se illou cun 71% de rendemento.

<sup>31</sup> Kitamura, C.; Abe, Y.; Ohara, T.; Yoneda, A.; Kawase, T.; Kobayashi, T.; Naito, H.; Komatsu, T. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 890.

## 2. Procedemento para a síntese do triepoxioctaceno **1**

Para a síntese do triepoxioctaceno **1** seguiu-se o procedemento que se indica no esquema 3. Trátase dunha ruta sintética iterativa mediante 3 reaccións de tipo Diels-Alder consecutivas entre arinos e derivados de furano.

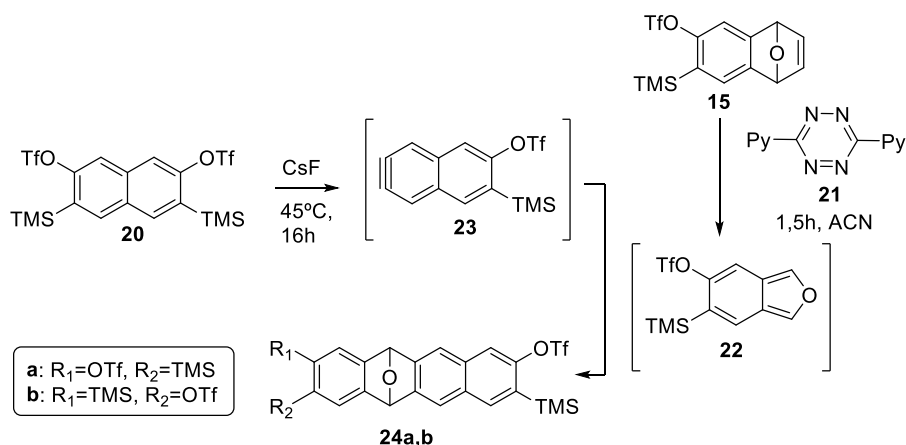


**Esquema 9** Mecanismo de formación dos derivados de benzofurano **22** e **25** a partir dos epoxinaftalenos **9** e **15** con 3,6-dipiridiltetracina.

Para a formación dos correspondentes furanos partiuse do correspondente epoxinaftaleno (**9** ou **15**), os cales en presenza de 3,6-dipiridiltetracina dan lugar aos benzofuranos **22** e **25** respectivamente (Esquema 9). O mecanismo da xeración dos furanos **22** e **25** supón unha primeira reacción de Diels-Alder entre o dobre enlace do endóxido e a 3,6-dipiridiltetracina. Seguidamente ten lugar unha extrusión de N<sub>2</sub> e finalmente ten lugar unha retro-Diels-Alder, obténdose como produtos finais os benzofuranos correspondentes (**22** e **25**) e 3,6-dipiridildiacina. Esta reacción pódese seguir visualmente xa que se produce un cambio de cor do violeta da 3,6-dipiridiltetracina a laranxa da 3,6-dipiridildiacina.

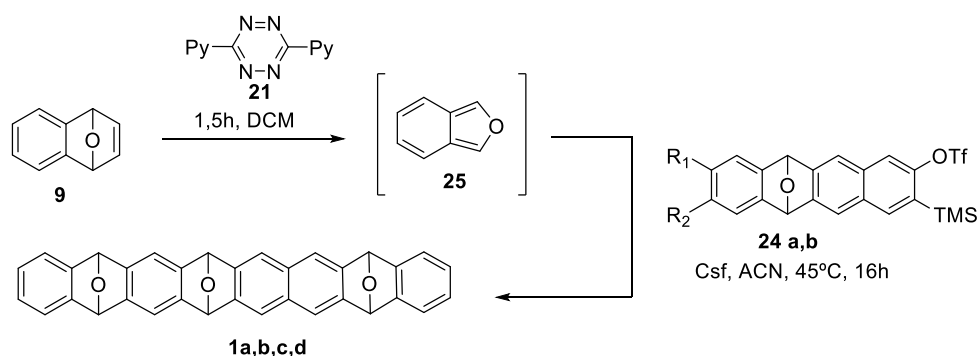
Para a obtención do triepoxioctaceno **1** partiuse do epoxinaftaleno **15** (esquema 10) que reacciona coa 3,6-dipiridiltetracina **21**, xerándose así o isobenzofurano **22**. Xerouse o arino **23** *in situ* a partir do precursor de bisnaftalino **13** e CsF, o cal se fixo reaccionar cunha unidade de isobenzofurano **22**, mediante unha reacción de cicloadición (4+2), obténdose os compostos **24 a,b** como unha mestura de dous rexioisómeros cun 33% de rendemento.





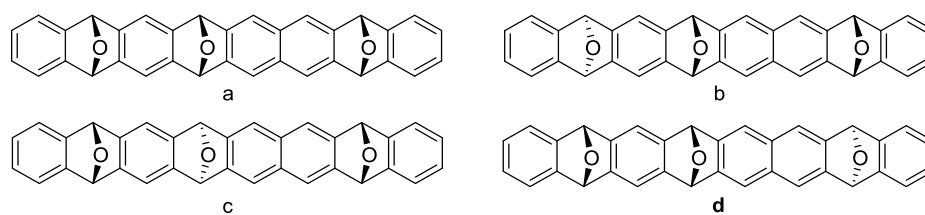
Esquema 10

Finalmente, seguindo a mesma metodoloxía dúas unidades de benzofurano **25** xerado *in situ*, fixéronse reaccionar co composto **24 a,b** en presenza de exceso de CsF. Mediante estas dúas reaccións de cicloadición (4+2) obtivemos unha mestura de diastereoisómeros do triepoxiaceno **1**.

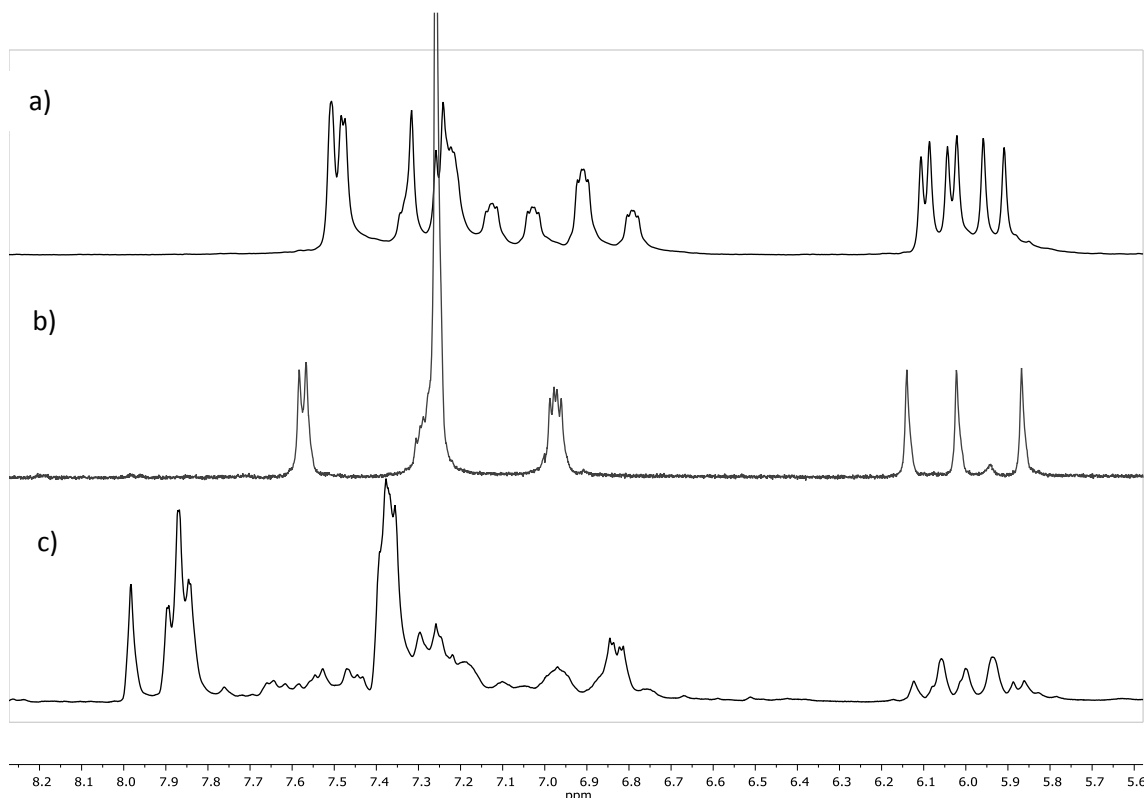


Esquema 11

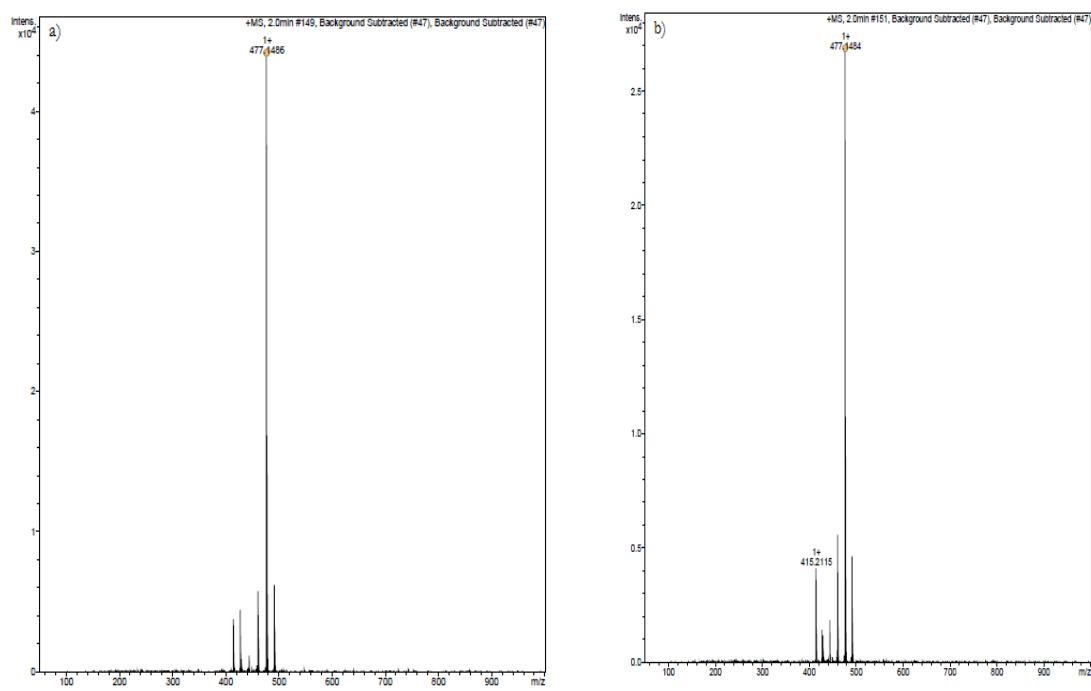
O esquema 12 mostra os catro diastereoisómeros posibles para o composto **1**. Para a purificación realizáronse dúas columnas cromatográficas, ( $\text{SiO}_2$ , gradiente 2/1 de hexano/ $\text{AcOEt}$  ata 100%  $\text{AcOEt}$ ) e ( $\text{SiO}_2$ , 1/1/0.5 hexano/ $\text{DCM}/\text{Et}_2\text{O}$ ) respectivamente. Nunha primeira recuperáronse 10 mg de composto **24 a,b** sen lograr separar os diastereoisómeros de triepoxiaceno **1**, polo que se fixo unha segunda columna cromatográfica. Na segunda columna cromatográfica logrouse separar unha primeira fracción na que se identificou un só diastereoisómero (6 mg), (figura 13a). Na segunda fracción recollida, illouse unha mestura de 2 diastereoisómeros diferentes (8 mg, figura 13b). Globalmente obtéronse na reacción 3 diastereoisómeros do triepoxioctaceno **1** cun rendemento global do 33%.



**Esquema 12** Diastereoisómeros do triepoxioctaceno.



**Figura 13:** a)  $^1\text{H}$  RMN fracción 2 b)  $^1\text{H}$  RMN fracción 1 c)  $^1\text{H}$  RMN do cru de reacción.



**Figura 14:** a) EM da fracción máis apolar. b) EM da fracción máis polar.

## Parte experimental

### 1. Procedementos xerais

Para a realización do proceso experimental empregouse material de vidro secado por quentamento a 120°C durante unhas 10 h, e arrefriamento baixo atmosfera de Ar en todas aquelas reacción que precisaban de ser levadas a cabo en condición anhidras.

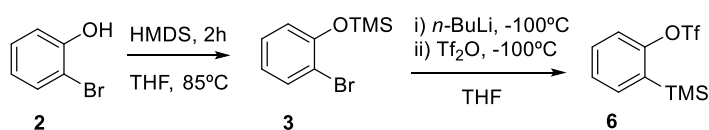
Empregouse un sistema de purificado de disolventes SPS 800 de MBRAUN para tetrahidrofurano (THF), diclorometano (DCM, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) e acetonitrilo (ACN, CH<sub>3</sub>CN)

Os reactivos comerciais empregados procederon de Aldrich, ABCR, Panreac ou Fisher, adquiridos con purezas superiores ao 95%. Todos eles empregáronse sen purificación adicional, agás o CsF, que se deshidratou mediante un forno de bolas a 120°C a baleiro durante toda a noite, e o Tf<sub>2</sub>O, que destilouse sobre CaH<sub>2</sub> e conservouse baixo atmosfera de Ar. O furano utilizado foi secado con alumina neutra e almacenado baixo tamices moleculares e atmosfera de Ar.

Para as reaccións que se levaron a cabo a -80°C e -100°C, empregáronse baños de Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> líquido.

### 2. Procedementos experimentais

#### 2.1. Preparación do precursor de bencino.



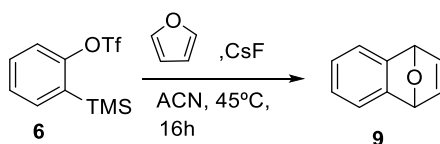
Esquema 13

Nun matraz dunha boca fixéronse reaccionar o *o*-bromofenol **2** (10.0 g, 57.8 mmol) con HMDS (6.0 mL, 34.7 mmol) a refluxo durante 1h. A continuación, a mestura concentrouse a presión reducida e o residuo púxose a baleiro, obténdose o composto **3** como un sólido negro. O cru de reacción disolveuse en THF (192 mL, 0.3 M) e arrefriouse a -100°C para engadir o *n*-BuLi (26.5 mL, 63.6 mmol) gota a gota. A mestura deixouse baixo axitación durante 30 min, deixando que acadase -80°C. A disolución volveuse a arrefriar a -100°C, engadiuse Tf<sub>2</sub>O (11.6 mL, 63.6 mmol) e deixouse axitando durante 30 minutos. Finalmente, a reacción elaborouse cunha disolución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub> (100 mL) e extraeuse a fase acuosa con Et<sub>2</sub>O (3x30 mL). As fases orgánicas combinadas laváronse cunha disolución acuosa saturada de NaCl e secáronse con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro. A disolución concentrouse a

presión reducida e o residuo purificouse por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano). Obtívose o precursor **6** como un aceite incoloro<sup>26</sup> (13.3 g) cun 77% de rendemento.

**$^1\text{H}$  RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.54 (dd,  $J = 7.4, 2.1$  Hz, 1H), 7.49 – 7.39 (m, 1H), 7.38 – 7.29 (m, 2H), 0.37 (s, 9H) ppm.

## 2.2. Preparación do endóxido **9**

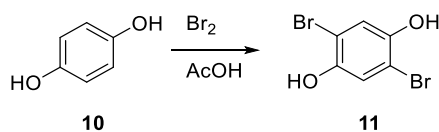


Esquema 14

Para levar a cabo esta reacción, empregouse un matraz de fondo redondo seco e baixo atmosfera de Ar. Nese matraz disolvéronse o precursor de bencino **6** (2.0 g, 6.7 mmol) e o furano (5.0 mL, 67.1 mmol). A esta mestura de reacción engadíuselle o CsF (6.12 g, 40.3 mmol) e púxose baixo axitación a 45°C durante 16h. A continuación, concentrouse o cru de reacción, redissolveuse en EtOAc (45 mL) e lavouse con disolución acuosa saturada de NaCl. A fase orgánica secouse sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrouse e concentrouse. O residuo purificouse por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , hexano/DCM 2:1 con un 5% de  $\text{Et}_3\text{N}$ ). Obtivéronse 0.85 g do composto **19** como un sólido amarelento<sup>27</sup> (87% de rendemento).

**$^1\text{H}$  RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.03 (s, 2H), 6.97 (dd,  $J = 5.1, 3.0$  Hz, 4H), 5.72 (s, 2H) ppm.

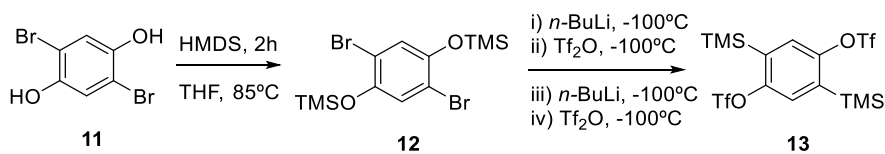
## 2.3. Preparación do precursor de bisbencino



Esquema 16

O 1,4-dihidroxibenzeno (**10**) (10.0 g, 90.9 mmol) disolveuse en AcOH (90 ml) e engadíuselle unha disolución de bromo (9.3 mL, 182 mmol) en ácido acético (20 ml) gota a gota coa axuda dun embudo de adición de presión compensada a 0°C. Cando rematou a adición, a disolución quentouse a 35°C durante 4h. Arrefriouse a mestura ata a temperatura ambiente, filtrouse e lavouse con hexano (5 ml) obténdose o 2,5-dibromobenceno-1,4-diol (**11**) como un sólido branco (7.3 g, 27.2 mmol) con un 30% de rendemento, presentando as mesmas características espectroscópicas que as descritas previamente.<sup>28</sup>

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.16 (d, *J* = 0.8 Hz, 2H), 5.14 (s, 2H) ppm.



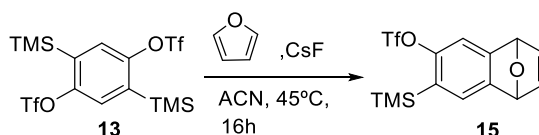
Esquema 17

O 2,5-dibromobenzen-1,4-diol (**11**) (3.7 g, 13.8 mmol) dissolveuse en THF (62 mL) e engadiuse HMDS (15.0 mL, 70.5 mmol,) quentándose a refluxo durante 2h. Pasado este tempo, concentrouse o cru a presión reducida e someteuse a baleiro durante 4h para eliminar o NH<sub>3</sub> xerado e eliminar o exceso de HDMS, obténdose o sililéter **12**. Este composto dissolveuse en THF (100 mL), arrefriouse a -100°C nun baño de Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> (l) , engadiuse gota a gota *n*-BuLi (6.1 mL, 15.2 mmol, 2.5 M) e deixouse acadar os -80°C. A disolución volveuse a arrefriar a -100°C, engadiuse Tf<sub>2</sub>O (2.6 ml, 15.2 mmol,), tamén gota a gota. Repetimos o proceso para que reaccionen ambos lados da molécula e así formar o bistriflato **13**. Rematado de engadir o Tf<sub>2</sub>O de segunda vez, deixouse acadar os -80°C, e a esta temperatura adicionouse unha disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (NaHCO<sub>3</sub>) (100 mL). Deixouse que a mestura acadara temperatura ambiente, separáronse as fases e extraeuse a fase acuosa con Et<sub>2</sub>O (3x20 mL). As fases orgánicas combinadas secáronse con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, filtráronse e concentráronse a presión reducida. O residuo purificouse por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, hexano), obténdose o precursor de bisbencino **13** como un sólido branco<sup>29</sup> cun 47% de rendemento.

Sililéter **12**: **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.02 (s, 2H), 0.35 (s, 18H) ppm.

Precursor de bisbencino **13**: **<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.48 (s, 2H), 0.39 (s, 18H) ppm.

#### 2.4. Preparación do triflato **15**



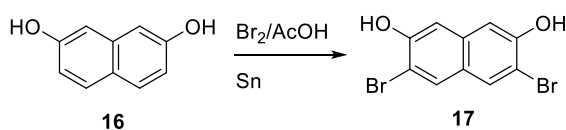
Esquema 18

Nun matraz de fondo redondo dissolveuse o precursor de bisbencino **13** (2.0 g, 3.9 mmol) xunto co furano (430 µL, 5.8 mmol) en ACN/DCM (50/10 ml). A esta disolución engadiuse

CsF (0.7 g, 4.3 mmol) e, inmediatamente, púxose a quentar a 45°C durante 16h. Unha vez pasadas as 16h, retirouse o refluxo e concentrouse o cru a presión reducida para finalmente purificalo mediante cromatografía en columna (hexano/DCM 10/1). Obtivéronse 0.95 g do composto **15** como un sólido branco<sup>30</sup> cun 68% de rendemento.

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.33 (s, 2H), 7.04 (s, 2H), 5.72 (s, 2H), 0.32 (s, 9H) ppm.

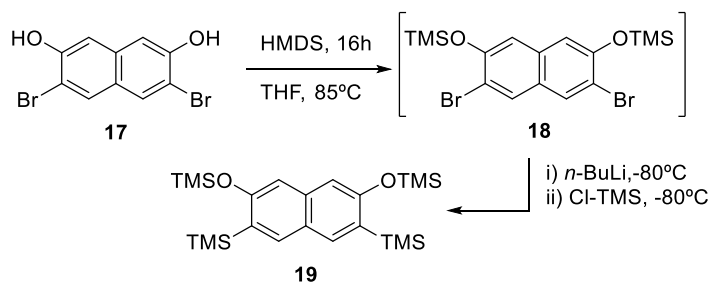
## 2.5. Preparación do precursor de bisnaftalino



Esquema 19

A unha disolución de naftaleno-2,7-diol (**16**) (10.0 g, 62.4 mmol) en AcOH (125 ml) engadiuse unha disolución de Br<sub>2</sub> (12.0 mL, 236 mmol) en AcOH (50 mL) gota a gota durante 20 minutos coa axuda dun embude de adición compensada. Tras a adición da disolución de Br<sub>2</sub>, engadiuse H<sub>2</sub>O (40 mL) e Sn (15.0 g, 126 mmol) e reflúíuse a mestura a 135°C durante 4h. Unha vez pasado o tempo retirouse o refluxo e esperouse a que a mestura se arrefriara, engadeuse auga e xeo no matraz, e o precipitado formado polo composto **17** filtrouse a baleiro, facendo un lavado con hexano (5 ml). As augas nai deixáronse evaporando durante 16h máis para de forma que cristalizou unha cantidade adicional do composto **17**. Globalmente obtivéronse 5.2 g do 3,6-dibromonaphthaleno-1,7-diol (**17**, 27% de rendemento).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.85 (s, 2H), 7.22 (s, 2H) ppm.



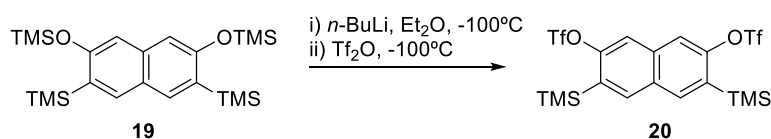
Esquema 20

O 3,6-dibromonaphthaleno-1,7-diol (**17**) (10.0 g, 31.5 mmol) disolveuse en THF (90 mL, 0.3 M) e adicionouse HMDS (15.0 mL, 69.2 mmol). A mestura de reacción quentouse a 85°C durante 16h. Pasado este tempo, deixouse que a mestura de reacción chegase a t.a. Unha vez

que a mestura de reacción acadou a temperatura ambiente, concentróuse a presión reducida e púxose a baleiro. Mediante  $^1\text{H}$  RMN comprobouse que a reacción tivo lugar cuantitativamente. O cru disolveuse en THF (35 mL) e arrefriouse nun baño de  $\text{Et}_2\text{O}/\text{N}_2$  líquido, ata os  $-80^\circ\text{C}$  para engadir  $n\text{-BuLi}$  (36.0 mL, 2.5 M, 75.5 mmol) gota a gota e deixouse baixo axitación durante 30 minutos. A continuación, á mestura de reacción engadéuselle TMSCl seco (12.8 mL, 101 mmol) gota a gota e deixouse reaccionar baixo axitación durante 16h, a temperatura ambiente. Tras 16h elaborouse a reacción engadíndolle  $\text{H}_2\text{O}$  (30 mL) e extraeuse con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x30 mL). As fases orgánicas combinadas secáronse con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, filtráronse e concentróuse o cru a presión reducida. O sólido obtido lavouse con MeOH (120 mL) e filtrouse a baleiro, obténdose 9.2 g do composto **19** como un sólido branco (65% rendemento)

Sililéter **18**:  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.89 (s, 2H), 7.05 (s, 2H), 0,36 (s, 18H) ppm.

Composto **19**:  $^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  7.94 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 0,54 (s, 18H), 0.32 (s, 18H) ppm.

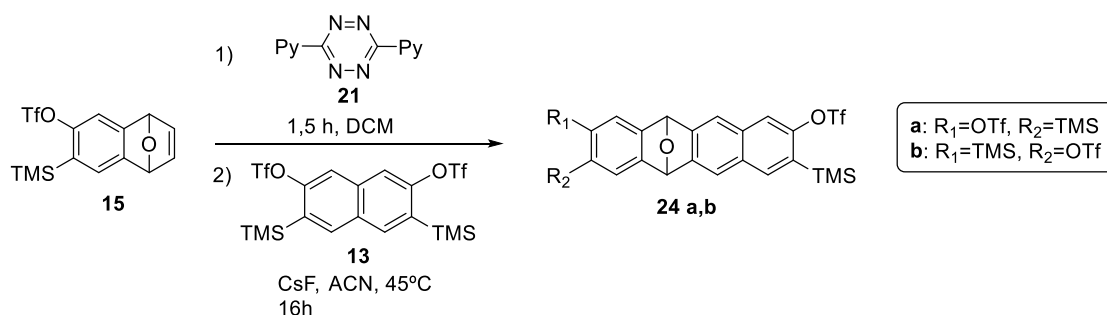


Esquema 21

O composto **19** (10.0 g, 31.5 mmol) disolveuse en THF (55 mL) e arrefriouse, cun baño de  $\text{Et}_2\text{O}/\text{N}_2$  (l), a  $-100^\circ\text{C}$  para engadir o  $n\text{-BuLi}$  (36.0 mL, 75.5 mmol, 1.9 M.) gota a gota. A mestura deixouse baixo axitación durante 4h a t.a., volveuse a arrefriar a  $-80^\circ\text{C}$ , engadiuse o  $\text{Tf}_2\text{O}$  (12.8 mL, 101 mmol,) durante 15 minutos e deixouse axitando durante 30 minutos. Finalmente, elaborouse a reacción cunha disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (50 mL) e se extraeu a fase acuosa con  $\text{Et}_2\text{O}$  (2x50 mL). As fases orgánicas combinadas laváronse cunha disolución acuosa de NaCl e secáronse con  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro. As fases orgánicas concentráronse a presión reducida e o cru purificouse por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ , 5% DCM/hexano), obténdoseo composto **20** (7.1 g, 71%) como un sólido branco.<sup>31</sup>

$^1\text{H}$  RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.03 (s, 2H), 7.80 (s, 2H), 0,44 (s, 18H) ppm.

## 3. Procedemento para a síntese dun precursor de octaceno

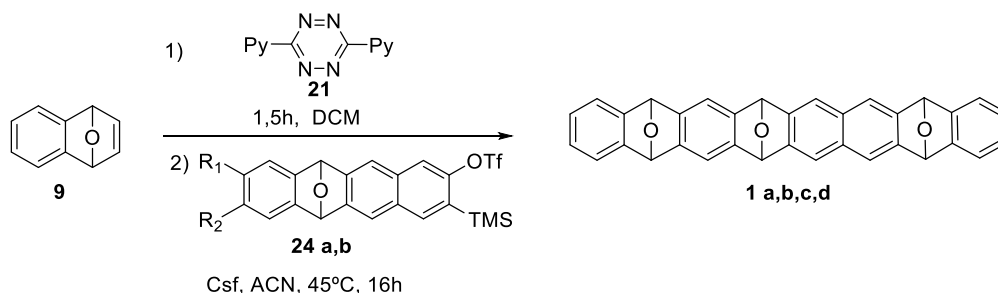


Esquema 22

Nun matraz de fondo redondo seco, preparouse unha disolución do composto **15** (0.80 g, 2.3 mmol) e a tetrazina (**21**) (0.50 g, 2.3 mmol) en 20 ml de DCM. A mestura deixouse reaccionar durante hora e media a 45°C baixo axitación. Controlouse, por cromatografía de capa fina (CCF), que se consumira todo o composto de partida (**15**). Entón engadiuse con axuda dunha xiringa, o precursor de bisnaftalino **13** (1.2 g, 2.1 mmol) disolto en ACN anhidro (20 mL). Sobre esta mestura de reacción engadiuse o CsF (0.50 g, 3.1 mmol) e deixouse reaccionar, baixo atmosfera de Ar, a 45°C durante 16h. Transcorridas as 16h comprobouse por CCF que se consumira todo o precursor de bisnaftalino **13**. O cru concentrouse a baixa presión, lavouse cunha disolución acuosa de NaCl saturado (15 ml), e extraeuse con Et<sub>2</sub>O (15 ml). A fase orgánica, secouse con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrouse con filtro de pliegues e volveuse concentrar a baixa presión. Para purificar o cru, realizáronse dúas cromatografías en columna. Na primeira empregouse como eluente unha mestura 10/1 hexano/AcOEt, mentres na segunda a mestura de eluente foir 20/1 hexano/AcOEt, obténdose 0.50 g dos compostos **24a,b** como una mestura de dous rexioisómeros como un sólido amarelo<sup>31</sup> cun 33% rendemento. Os datos espectroscópicos coincidiron cos dos compostos **24 a,b** previamente descritos.<sup>31</sup>

<sup>1</sup>H RMN (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ 7.53-7.54 (m, 8H), 7.47-7.49 (m, 8H), 7.23-7.27 (m, 8H), 6.96-7.03 (m, 8H), 6.87-6.92 (m, 8H), 6.04-6.06 (m, 8H), 5.74-5.76 (m, 8H), 5.57-5.62 (m, 8H) ppm.





Esquema 23

Preparouse unha disolución do composto **9** (0.20 g, 1.2 mmol) e 3,6-dipiridiltetracina (**21**) (0.30 g, 1.2 mmol) en 10 ml de DCM anhidro baixo atmosfera de Ar. A mestura de reacción quentouse hora e media a 45°C. Despois de hora e media, a mestura de reacción deixouse acadar temperatura ambiente e engadiuse o composto **24 a,b** (0.20 g, 0.30 mmol) en disolución de ACN anhidro (10 mL). Inmediatamente, engadiuse o CsF (0.40 g, 2.9 mmol) e a mestura de reacción quentouse a 45°C baixo atmosfera de Ar durante 16h. Pasadas as 16h, o cru concentrouse a baixa presión, para despois lavallo unha soa vez con 15 ml dunha disolución de NaCl saturado, e seguidamente, extraelo con Et<sub>2</sub>O (15 ml). A fase orgánica, secouse con Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrouse e concentrouse a baixa presión. O cru purificouse por cromatografía en columna. Necesitáronse dúas columnas para conseguir purificar o triepoxioctaceno **1**. Unha primeira columna cromatográfica, coas seguintes condicións (SiO<sub>2</sub>, gradiente 2/1 de hexano/AcOEt ata 100% AcOEt) para recuperar o composto de partida **24 a,b** que non reaccionou (20 mg, 10%). Xa que nesta primeira columna cromatográfica non se conseguiu purificar o triepoxioctaceno **1**, realizouse unha segunda columna, coas seguintes condicións (SiO<sub>2</sub>, 1/1/0.5 hexano/DCM/Et<sub>2</sub>O). Nesta segunda columna cromatográfica, separáronse dúas fraccións. Nunha primeira fracción detectouse un só diastereoisomero do triepoxiaceno **1**, (6.0 mg) como un sólido branco. Separouse unha segunda fracción como sólido branco (8.0 mg, onde se identificaron 2 diastereoisómeros do composto **1**. Globalmente se illaron 14.0 mg (10 % rendemento).

#### Fracción máis apolar, 1 isómero (6 mg):

**<sup>1</sup>H RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.58 (s, 2H), 7.57 (s, 2H), 7.30-7.28 (m, 6H), 6.97 (dd, *J* = 5.3, 2.9 Hz, 4H), 6.14 (s, 2H), 6.02 (s, 2H), 5.87 (s, 2H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 148.00 (C Ar), 147.70 (C Ar), 146.40 (C Ar), 144.80 (C Ar), 144.50 (C Ar), 133.50 (C Ar), 130.90 (C Ar), 126.30 (CH Ar), 125.90 (CH Ar), 120.30\*

\* Tendo en conta a intensidade das sinais marcadas, suponse que corresponden a máis dun carbono.

(CH Ar), 119.20 (CH Ar), 113.60 (CH Ar), 82.30 (CH-O), 82.20 (CH-O), 82.10 (CH-O) ppm

**EM** (EI+), m/z (%): 477 (M, 100). HRMS para C<sub>34</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>, calculada 477.1485, observada 477.1486.

**Fracción máis polar, 2 isómeros (8 mg):**

**<sup>1</sup>H RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.54 – 7.52 (m, 4H), 7.52 – 7.49 (m, 4H), 7.37 – 7.32 (m, 2H), 7.33 (s, 2H), 7.28 (s, 2H), 7.25 – 7.21 (m, 4H), 7.14 (dd, *J* = 5.3, 3.0 Hz, 2H), 7.04 (dd, *J* = 5.4, 2.9 Hz, 2H), 6.94 – 6.90 (m, 4H), 6.81 (dd, *J* = 5.4, 2.9 Hz, 2H), 6.12 (s, 2H), 6.10 (s, 2H), 6.06 (s, 2H), 6.03 (s, 2H), 5.97 (s, 2H), 5.92 (s, 2H) ppm.

**<sup>13</sup>C RMN** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 148.30\* (C Ar), 147.90 (C Ar), 147.90 (C Ar), 147.80 (C Ar), 147.70 (C Ar), 146.80 (C Ar), 146.80 (C Ar), 145.20\* (C Ar), 145.10 (C Ar), 145.10 (C Ar), 131.30\* (C Ar), 126.70 (CH Ar), 126.60 (CH Ar), 126.30 (CH Ar), 126.00 (CH Ar), 120.80 (CH Ar), 120.70 (CH Ar), 120.60 (CH Ar), 120.60 (CH Ar), 119.60\* (CH Ar), 119.50\* (CH Ar), 114.00 (CH Ar), 113.80 (CH Ar), 83.00 (CH-O), 82.90 (CH-O), 82.60\* (CH-O), 82.60 (CH-O), 82.60 (CH-O) ppm.

**EM** (EI+), m/z (%): 477 (M, 100). HRMS para C<sub>34</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>, calculada 477.1485, observada 477.1484.

**Conclusións.**

- Desenvolveuse unha ruta sintética para a preparación de epoxiacenos, mediante reaccións de cicloadición (4+2) de arinos con furanos.
- Obtívose unha mezcla de triepoxioctacenos, potenciais precursores de octaceno, que foi caracterizada mediante  $^1\text{H}$  RMN,  $^{13}\text{C}$  RMN e espectrometría de masas.

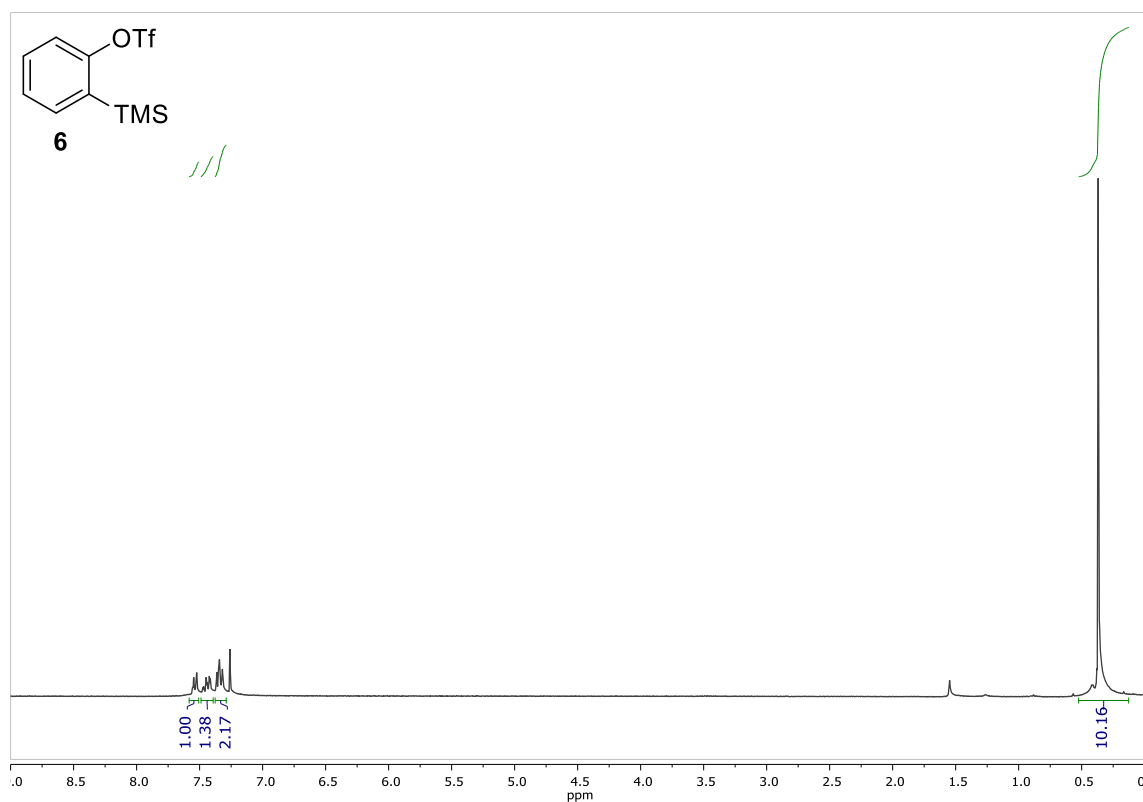
**Conclusiones.**

- Se desarrolló una ruta sintética para la preparación de epoxiacenos, mediante reacciones de cicloadiciones (4+2) de arinos con furanos.
- Se obtuvo una mezcla de triepoxioctacenos, potenciales precursores de octaceno, que fue caracterizada mediante  $^1\text{H}$  RMNe  $^{13}\text{C}$  RMN y por espectroscopía de masas.

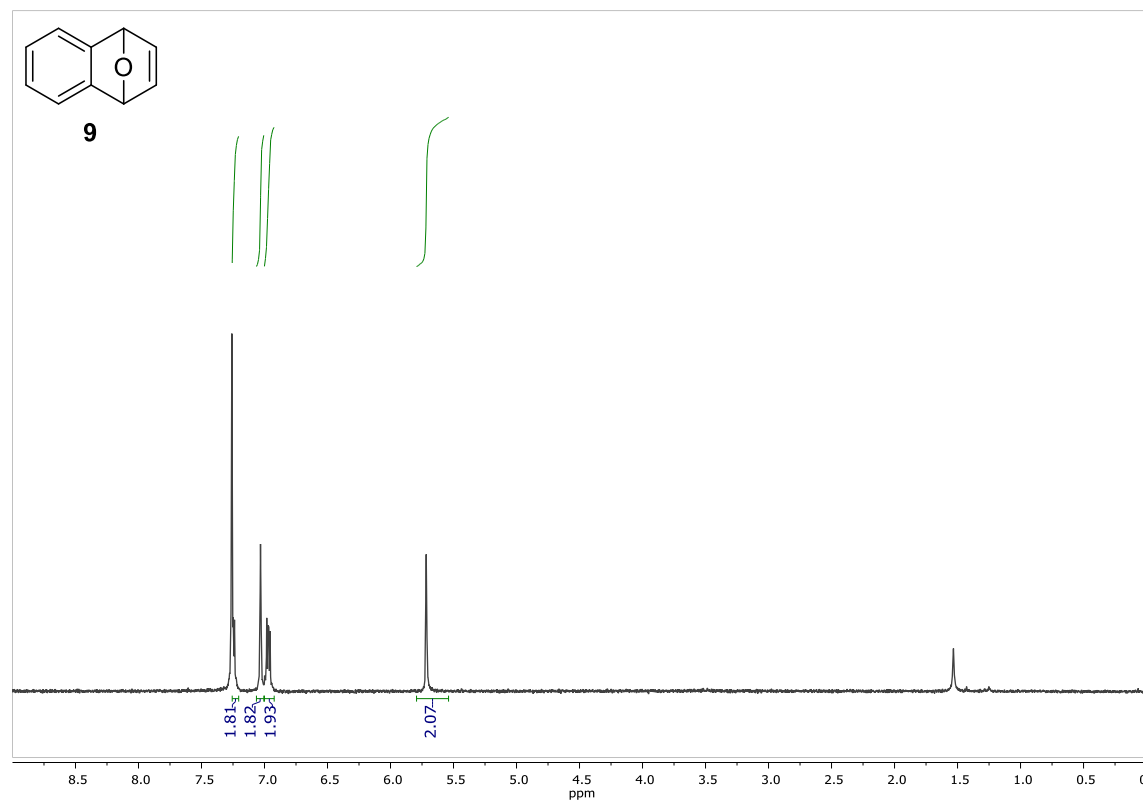
**Conclusions.**

- A synthetic route was developed for the preparation of epoxyacenes, through cycloaddition reactions (4 + 2) of arins with furans.
- A mixture of triepoxyoctacenes, potential octacene precursors, was obtained, which was characterized by  $^1\text{H}$  RMNe  $^{13}\text{C}$  NMR and by mass.

**Anexos:**



**Figura 1:** <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do precursor de bencino.



**Figura 2:** <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **9**

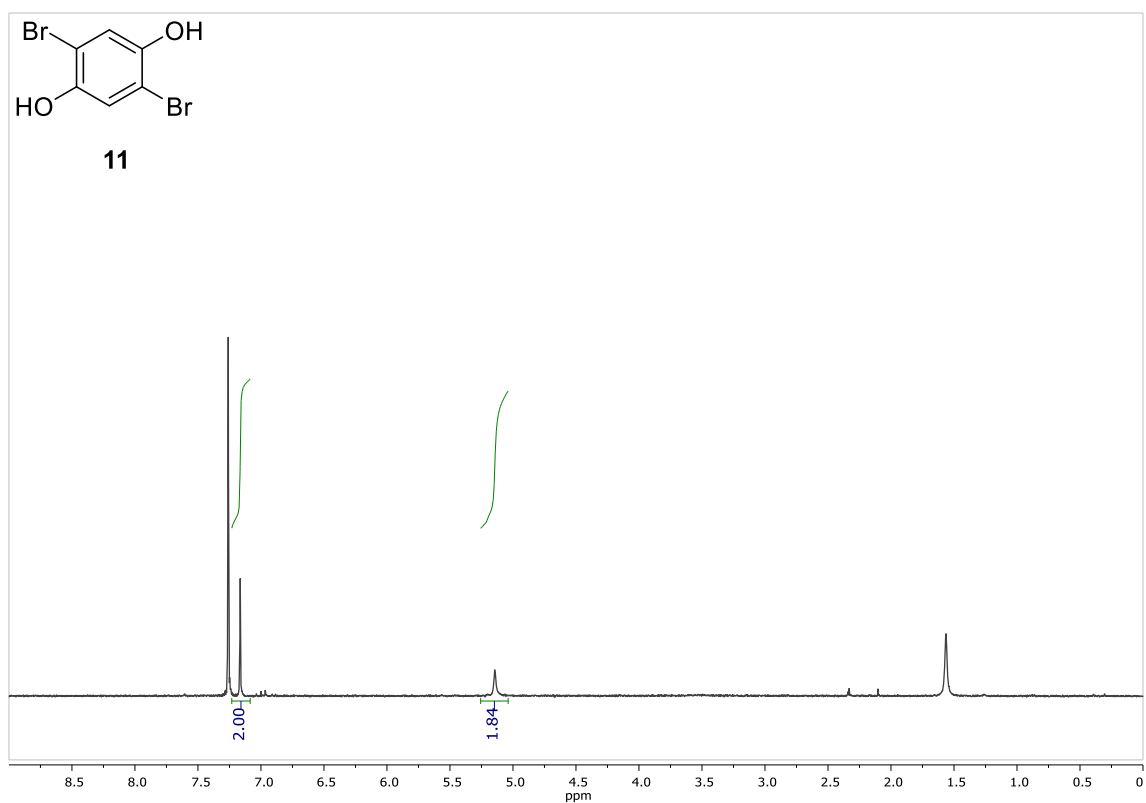


Figura 3:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do 2,5-dibromobenzen-1,4-diol.

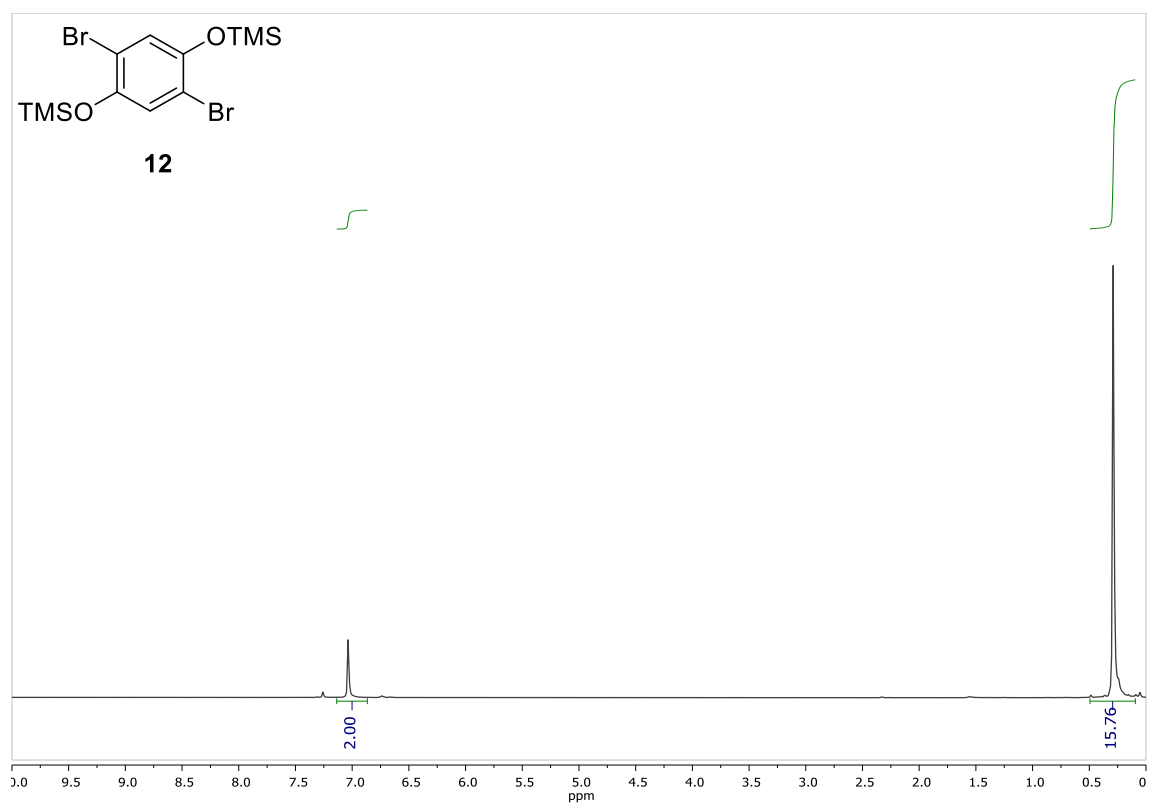


Figura 4:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do silileter **12**.

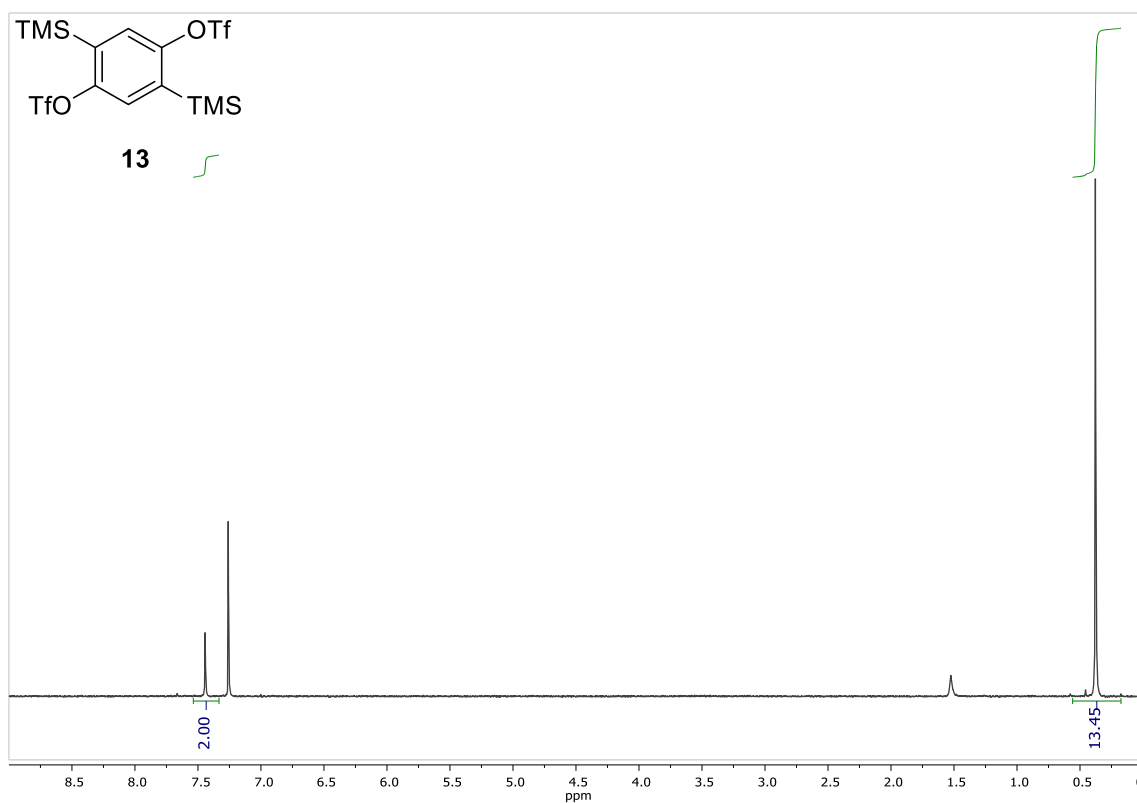


Figura 5: <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do precursor de bisbencino **13**

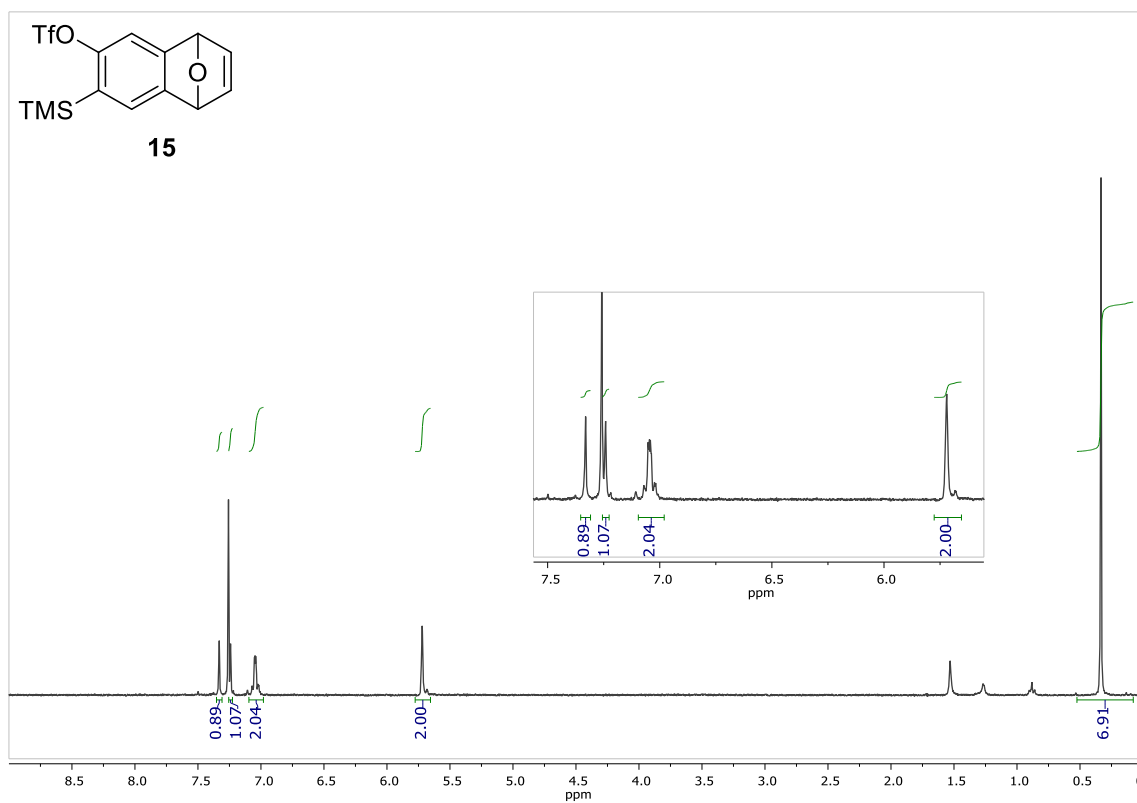


Figura 6: <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do triflato **15**

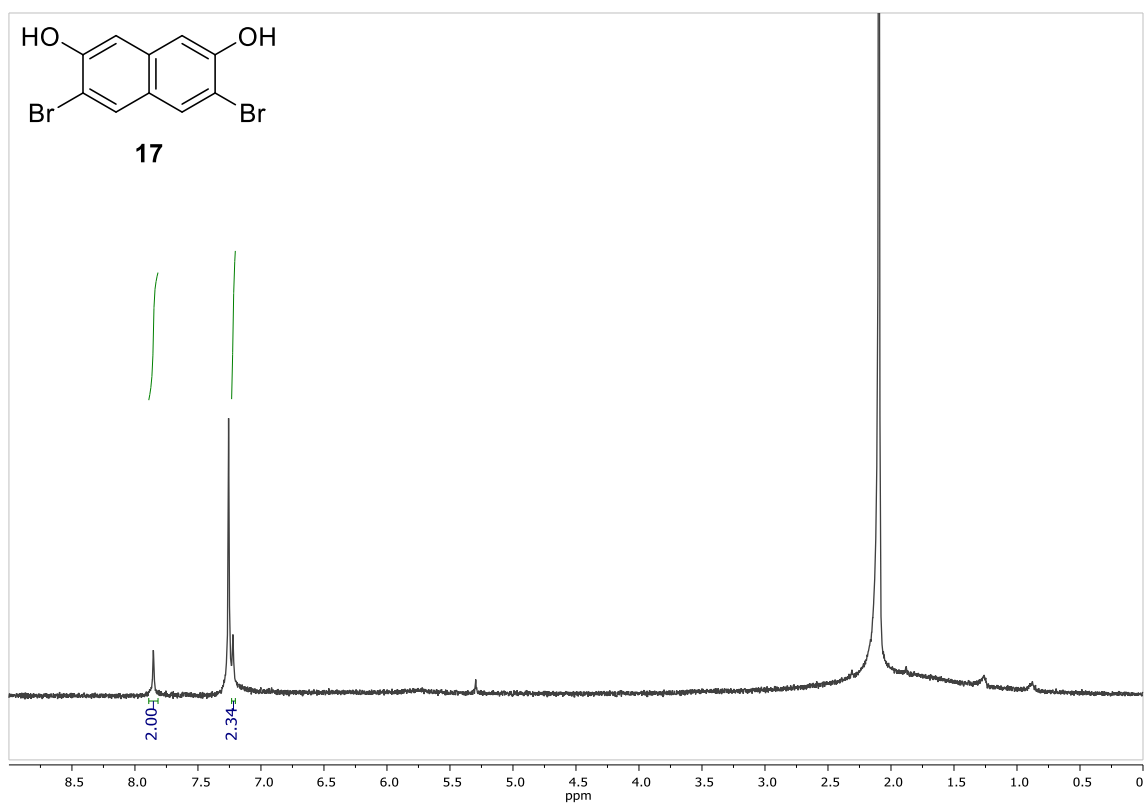


Figura 7: <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) 3,6-dibromonaftaleno-1,7-diol.

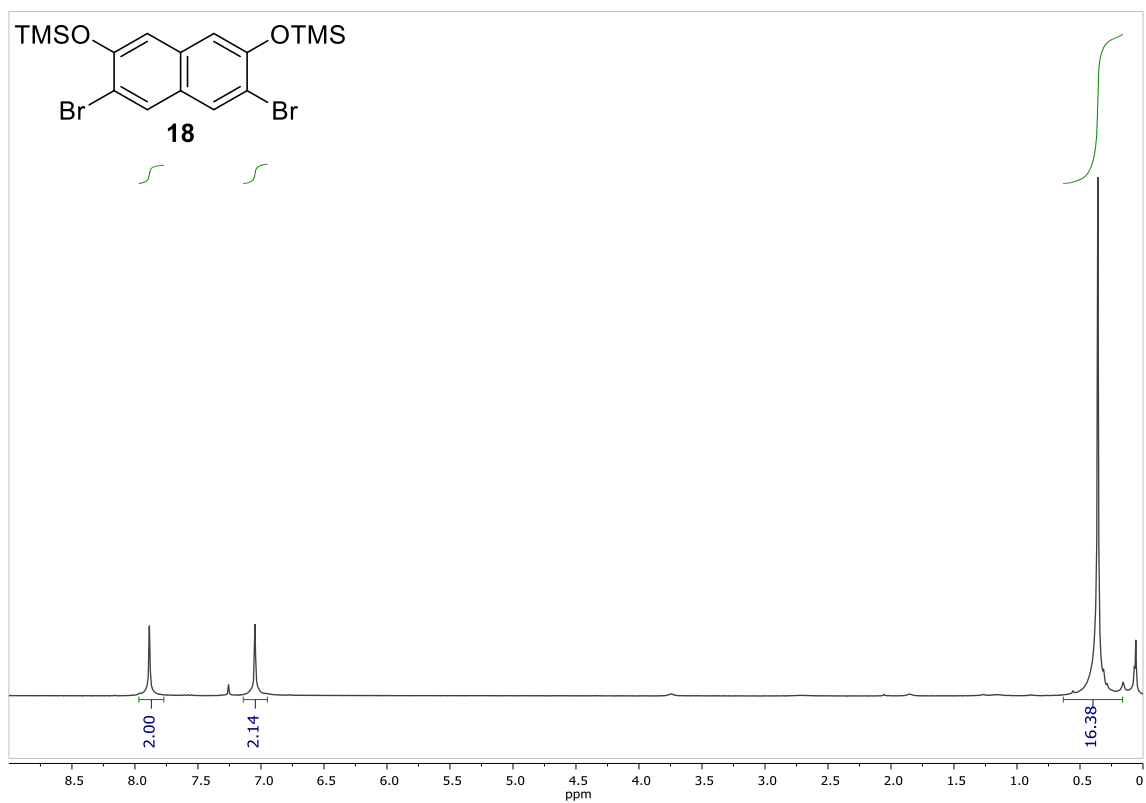


Figura 8: <sup>1</sup>H RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do sililéter **18**

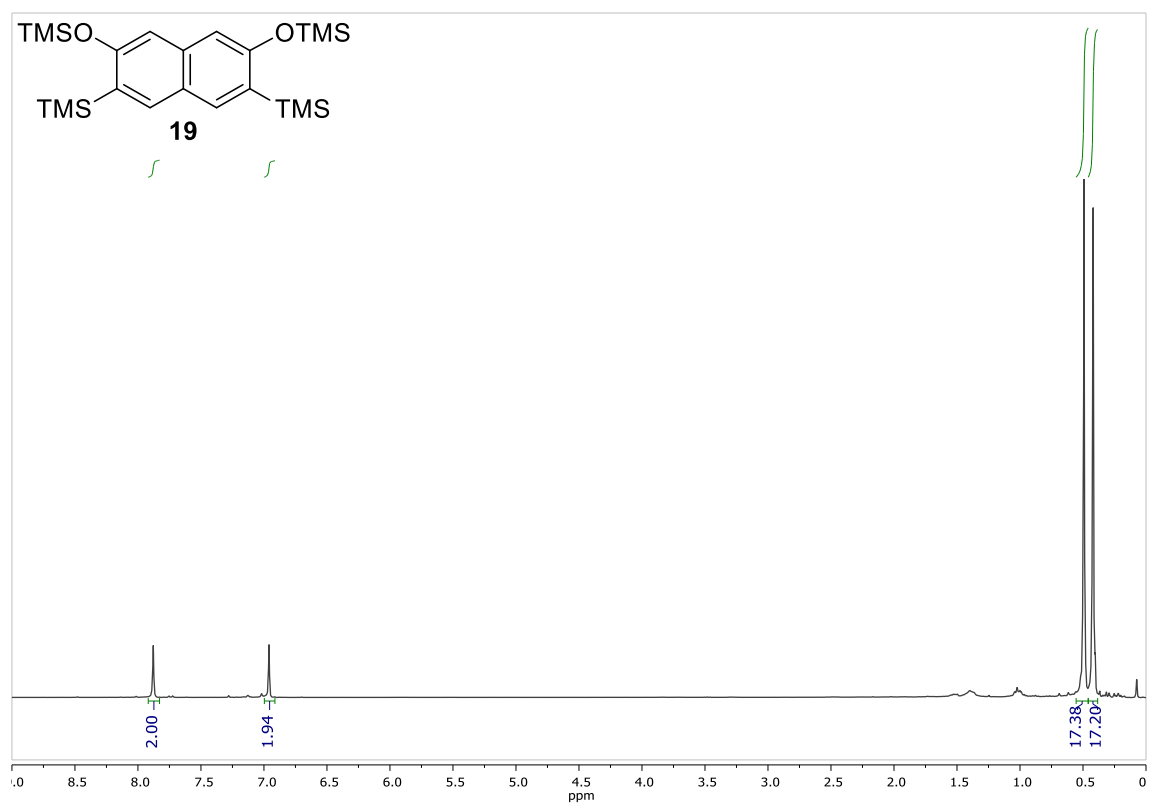


Figura 9:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do composto **19**.

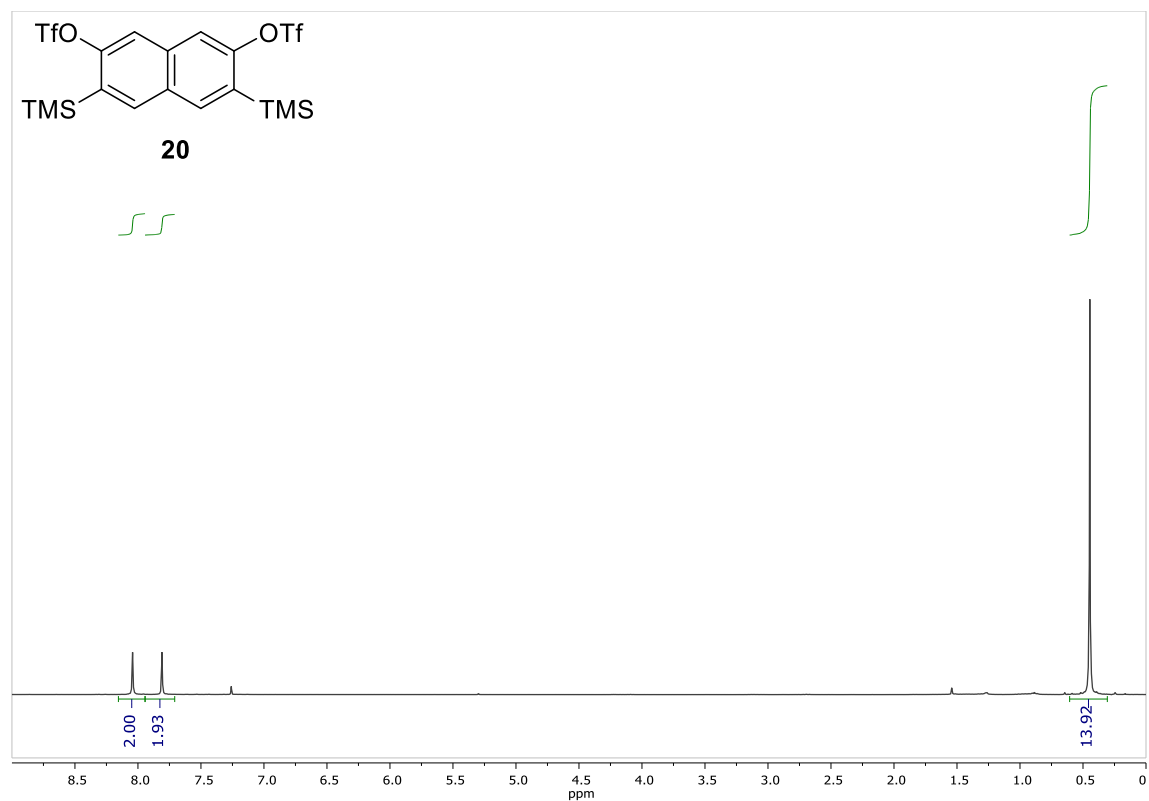
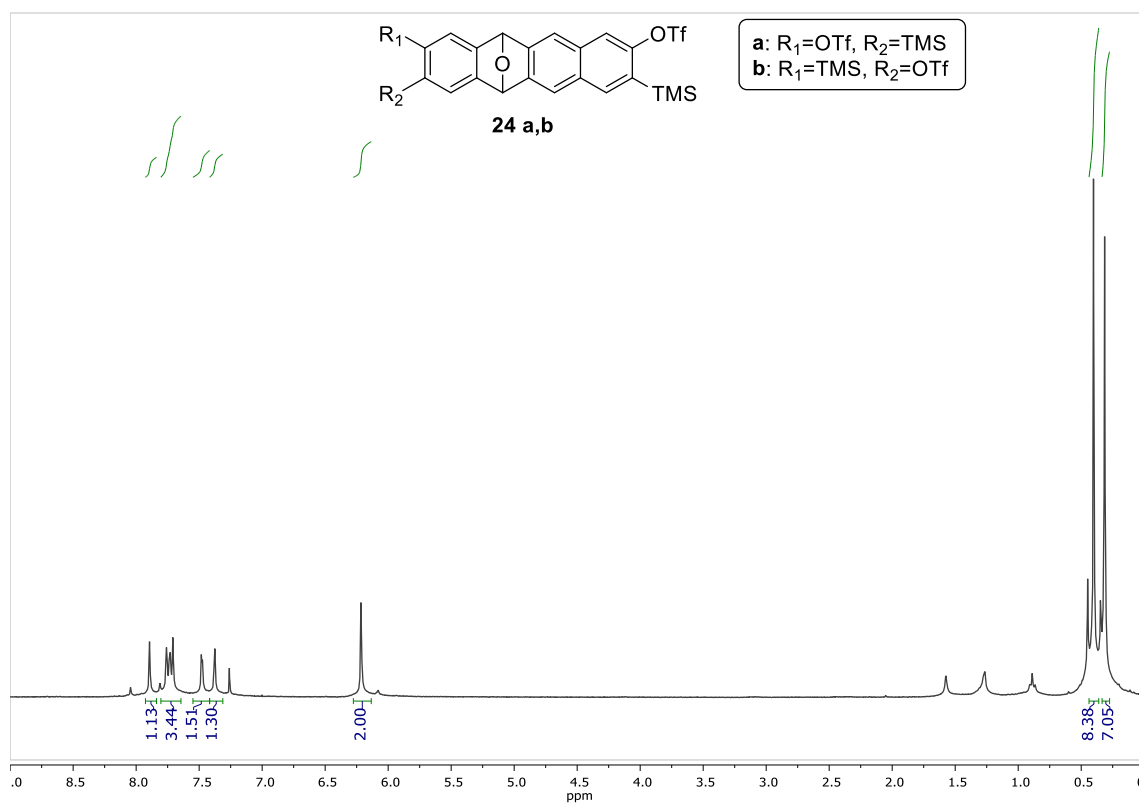
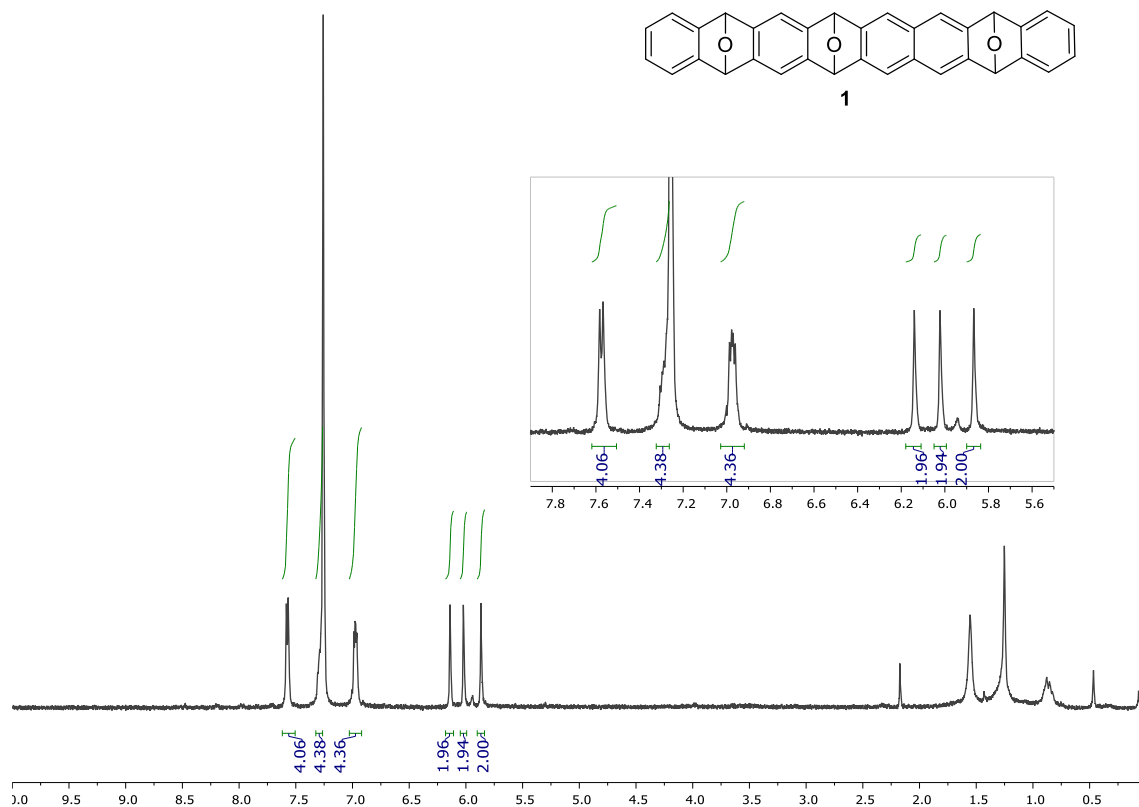


Figura 10:  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) do precursor de bisnaftalino.

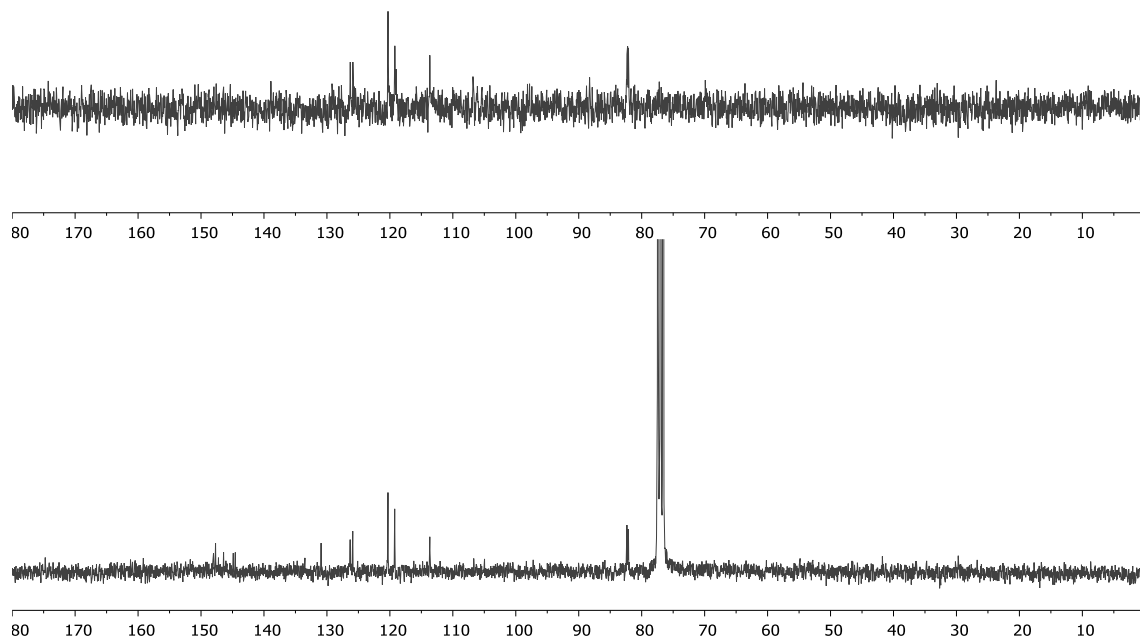




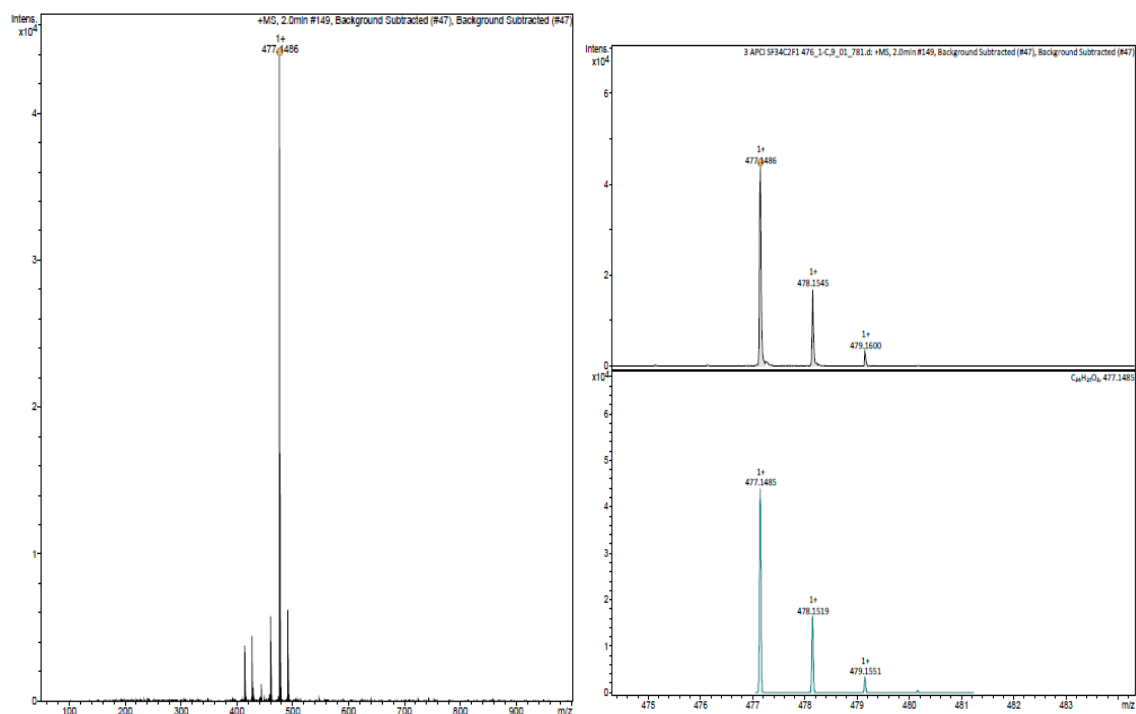
**Figura 11:**  $^1H$  RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) do composto **24 a,b**



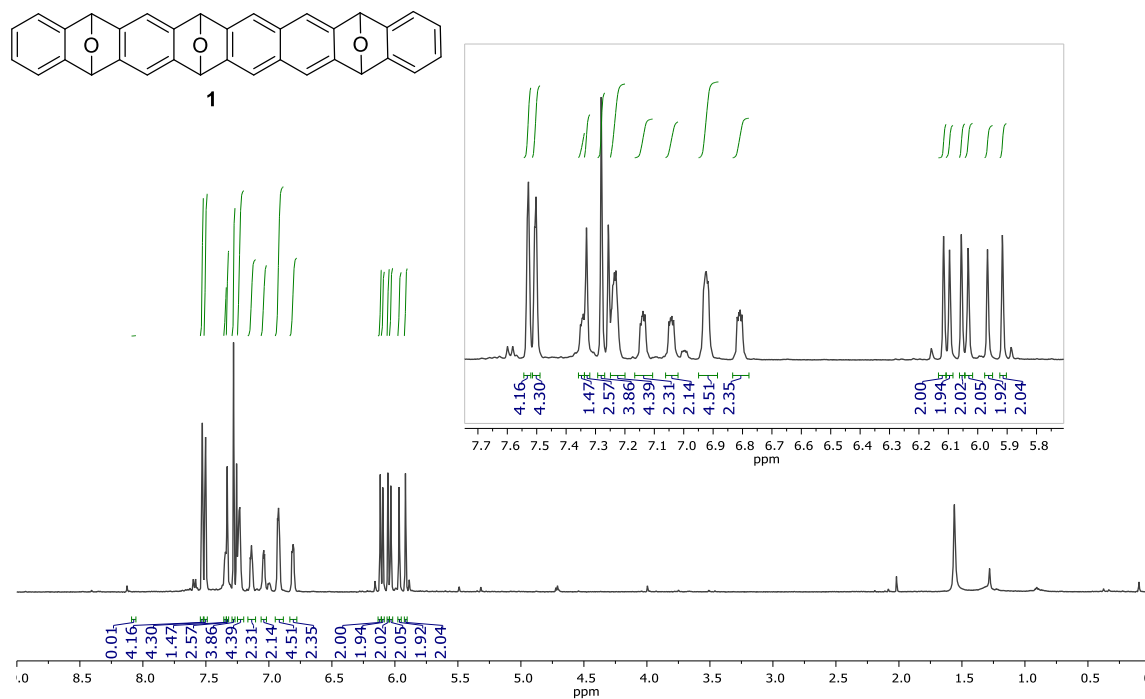
**Figura 12:**  $^1H$  RMN (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) fracción máis apolar, un só diastereoisómero.



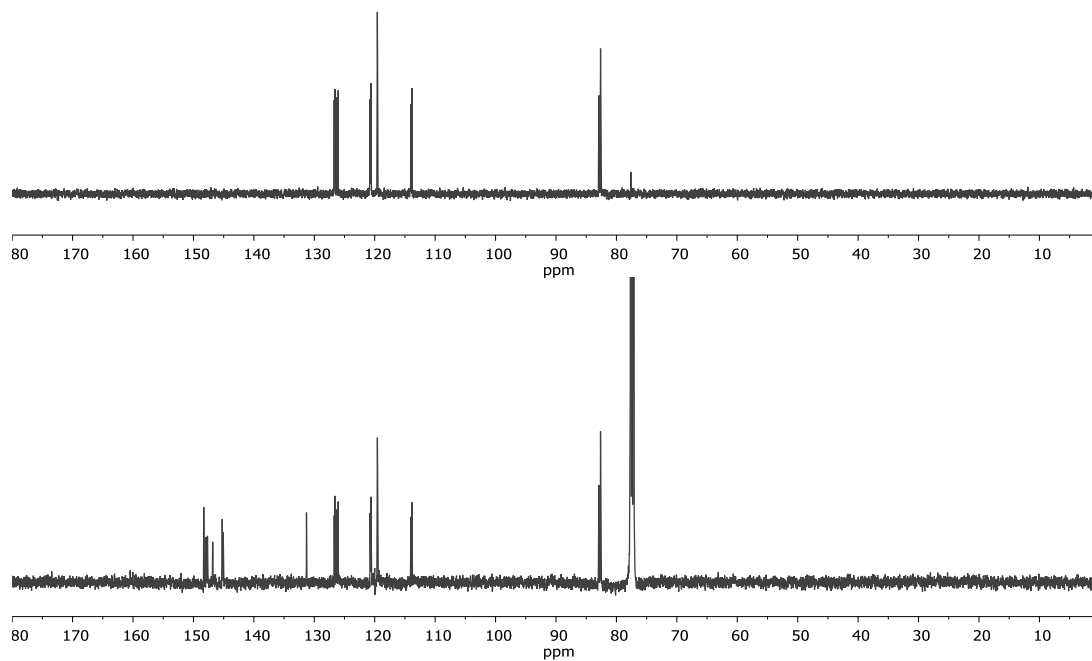
**Figura 13:** DETP 135 e  $^{13}\text{C}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz) da fracción máis apolar, un só diastereoisómero.



**Figura 14:** EM da fracción máis apolar.



**Figura 15:**  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz) da fracción máis polar, 2 diastereoisómeros.



**Figura 16:** DETP 135 e  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 126 MHz) da fracción máis polar, 2 diastereoisómeros.

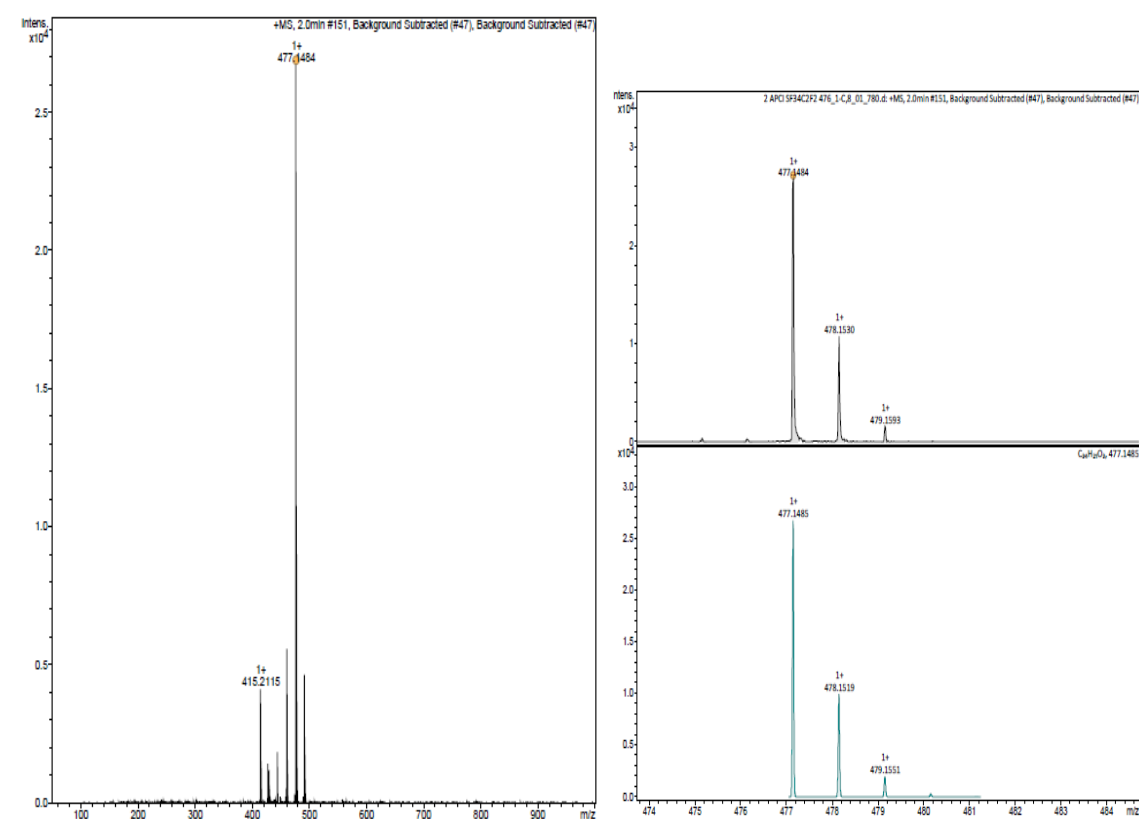


Figura 17: EM da fracción máis polar.